

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003104916
PUBLICATION DATE : 09-04-03

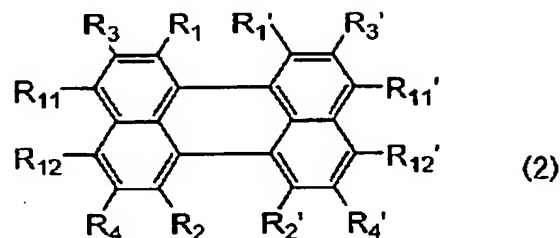
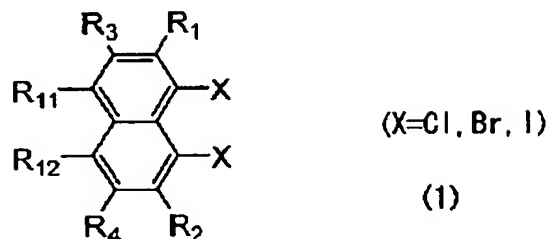
APPLICATION DATE : 04-07-02
APPLICATION NUMBER : 2002195651

APPLICANT : TDK CORP;

INVENTOR : INOUE TETSUJI;

INT.CL. : C07C 1/26 C07C 1/28 C07C 1/32
C07C 13/62 C09K 11/06 H05B 33/14 //
C07B 61/00

TITLE : SYNTHETIC METHOD FOR PERYLENE
DERIVATIVE, PERYLENE DERIVATIVE,
AND ORGANIC EL ELEMENT



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a synthetic method of perylene derivative having high yield and excellent production efficiency, and to provide the perylene derivative obtained by the method and an organic EL element using the same.

SOLUTION: The perylene derivative expressed by formula (2) is synthesized by coupling a 1,8-dihalogenized naphthalene derivative expressed by formula (1). [In the formula (1) R₁-R₄, R₁₁ and R₁₂ are each H, a (substituted) alkyl group, an alkoxy group or the like, two or more adjacent groups selected from R₁-R₄, R₁₁ and R₁₂ are each optionally bonds or condensates to form a (substituted) carbocyclic aliphatic ring, an aromatic ring or a condensed aromatic ring.], [In the formula (2) R₁'-R₄', R₁₁' and R₁₂' are each has same meaning to R₁-R₄, R₁₁ and R₁₂ in the formula (1). Each of R₁-R₄, R₁₁ and R₁₂ and R₁'-R₄', R₁₁' and R₁₂' is same or different].

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

Best Available Copy

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-104916

(P2003-104916A)

(43) 公開日 平成15年4月9日(2003.4.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)		
C 0 7 C	1/26	C 0 7 C	1/26	3 K 0 0 7	
	1/28		1/28	4 H 0 0 6	
	1/32		1/32	4 H 0 3 9	
	13/62		13/62		
C 0 9 K	11/06	6 1 0	C 0 9 K	11/06	6 1 0
審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 71 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願2002-195651(P2002-195651)

(22) 出願日 平成14年7月4日(2002.7.4)

(31) 優先権主張番号 特願2001-203926(P2001-203926)

(32) 優先日 平成13年7月4日(2001.7.4)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 藤田 徹司

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 荒 健輔

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

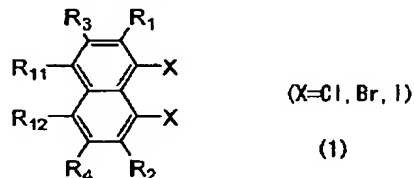
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ペリレン誘導体の合成方法、ペリレン誘導体、および有機EL素子

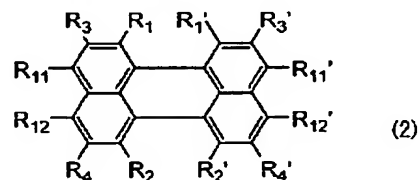
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 十分な収率が得られ、製造効率の優れたペリレン誘導体の製造方法、およびこの製造方法により得られたペリレン誘導体とそれを用いた有機EL素子を提供する。

【解決手段】 式(1)で示される1, 8-ジハロゲン化ナフタレン誘導体をカップリングし、



[R1~R4, R11およびR12は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基等を表し、R1~R4, R11およびR12から選ばれる2つ以上の隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成していてもよい。] 式(2)に示されるペリレン誘導体を合成する。



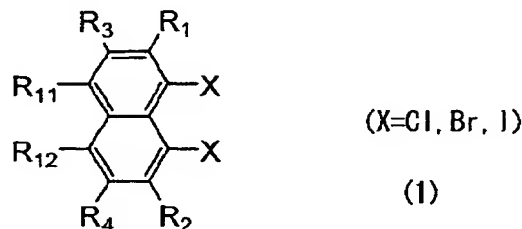
[R1' ~R4', R11' およびR12' は、式(1)におけるR1~R4, R11およびR12と同義である。R1~R4, R11およびR12とR1' ~R4', R11' およびR12' は同一でも異なってもよい。]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベリレン誘導体を得るにあたり、出発物質をハロゲン化し、このハロゲン化した部位をカップリングするか、ハロゲン化した出発物質と、ボロン化した出発物質を用い、これらハロゲン化、ボロン化した部位をスズキカップリングするか、これらを併用するベリレン誘導体の合成方法。

【請求項2】 下記式(1)で示される1, 8-ジハロゲン化ナフタレン誘導体をカップリングし、

【化1】

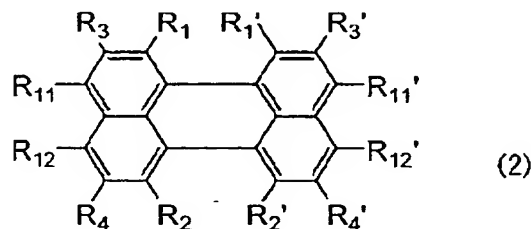


〔上記式(1)中、R1～R4, R11およびR12は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルオキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルチオ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアラルキルオキシ基、置換または未置換のアラルキルチオ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアミノ基、シアノ基、水酸基、-COOM1基(基中、M1は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、-COM2基(基中、M2は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、あるいは-OCOM3(基中、M3は置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)を表し、さらに、R1～R4, R11およびR12から選ばれる2つ以上の隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成していてもよい。これらの炭素環式脂肪族環、芳香族環、あ

るいは縮合芳香族環が置換基を有する場合の置換基はR1～R4, R11およびR12と同様である。〕

下記式(2)に示されるベリレン誘導体を合成する請求項1のベリレン誘導体の合成方法。

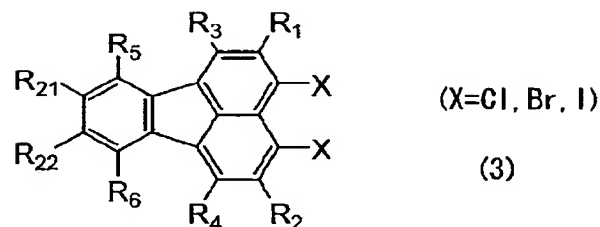
【化2】



〔上記式(2)中、R1'～R4', R11'およびR12'は、式(1)におけるR1～R4, R11およびR12と同義である。R1～R4, R11およびR12とR1'～R4', R11'およびR12'は同一でも異なってもよい。〕

【請求項3】 下記式(3)で示される3, 4-ジハロゲン化フルオランテン誘導体をカップリングし、

【化3】



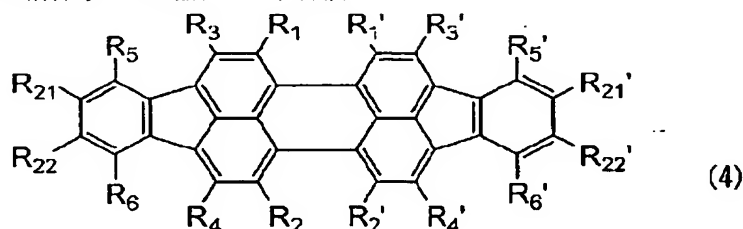
〔上記式(3)中、R1～R6, R21およびR22は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルオキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルチオ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアラルキルオキシ基、置換または未置換のアラルキルチオ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアミノ基、シアノ基、水酸基、-COOM1基(基中、M1は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、-COM2基(基中、M2は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、あるいはアミノ基

を表す)、あるいは $-OCOM3$ (基中、 $M3$ は置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)を表し、さらに、 $R1 \sim R6$ 、 $R21$ および $R22$ から選ばれる2つ以上の隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換

している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成していてもよい。]

下記式(4)に示されるペリレン誘導体を合成する請求項1のペリレン誘導体の合成方法。

【化4】

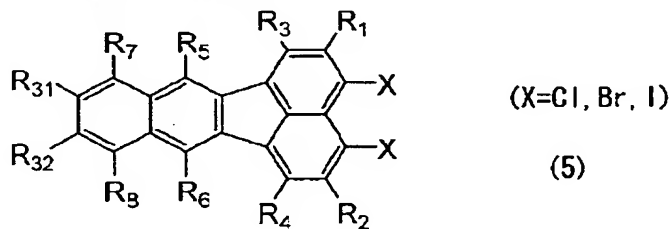


[上記式(4)中、 $R1' \sim R6'$ 、 $R21'$ および $R22'$ は、式(3)における $R1 \sim R6$ 、 $R21$ および $R22$ と同義である。 $R1 \sim R6$ 、 $R21$ および $R22$ と $R1' \sim R6'$ 、 $R21'$ および $R22'$ は同一でも異なっ

ていてもよい。]

【請求項4】 下記式(5)で示される3,4-ジハロゲン化ベンゾフルオランテン誘導体をカブリングし、

【化5】

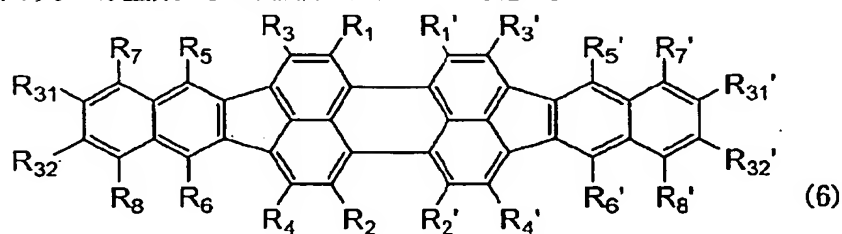


[上記式(5)中、 $R1 \sim R8$ 、 $R31$ および $R32$ は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルオキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルチオ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアラルキルオキシ基、置換または未置換のアラルキルチオ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアミノ基、シアノ基、水酸基、 $-COOM1$ 基 (基中、 $M1$ は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリ

ール基を表す)、 $-COM2$ 基 (基中、 $M2$ は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいはアミノ基を表す)、あるいは $-OCOM3$ (基中、 $M3$ は置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)を表し、さらに、 $R1 \sim R8$ 、 $R31$ および $R32$ から選ばれる2つ以上の隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成していてもよい。]

下記式(6)に示されるペリレン誘導体を合成する請求項1のペリレン誘導体の合成方法。

【化6】



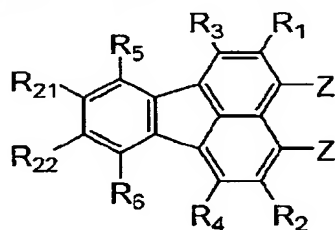
〔上記式(6)中、 R_1' ～ R_8' 、 R_{31}' および R_{32}' は、式(5)における R_1 ～ R_8 、 R_{31} および R_{32} と同義である。 R_1 ～ R_8 、 R_{31} および R_{32} と R_1' ～ R_8' 、 R_{31}' および R_{32}' は同一でも異なってもよい。〕

【請求項5】 前記カップリング反応は、触媒を用いてホモ、またはヘテロカップリングする請求項1～4のいずれかのペリレン誘導体の合成方法。

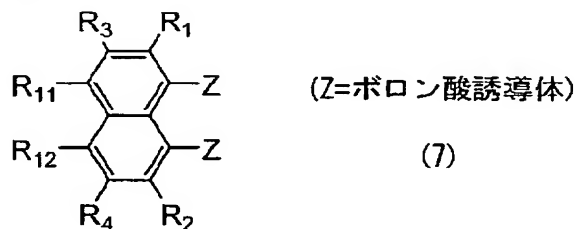
【請求項6】 前記触媒はNi、Pd、Pt、Fe、Co、RuおよびRhのVIII族、またはIB族元素のいずれか1種または2種以上を有するか、これらの元素とCuとの2種以上の元素を有する金属触媒、もしくは金属錯体触媒、あるいは金属化合物である請求項5のペリレン誘導体の合成方法。

【請求項7】 前記触媒は $NiCl_2(dppe)$ または $NiCl_2(dppp)$ か、または $Ni(COD)_2$ である請求項5または6のペリレン誘導体の合成方法。

【請求項8】 請求項2の式(1)で示される1, 8-ジハロゲン化ナフタレン誘導体と、下記式(7)で示さ



れるナフチル-1, 8-ジボロン酸誘導体とを用い、
【化7】



〔上記式(7)中、 R_1 ～ R_4 、 R_{11} および R_{12} は式(1)のものと同義である。〕

スズキカップリングにより式(2)のペリレン誘導体を合成する請求項1のペリレン誘導体の合成方法。

【請求項9】 請求項3の式(3)で示される3, 4-ジハロゲン化フルオランテン誘導体と、下記式(8)で示されるフルオランテノ-1, 8-ジボロン酸誘導体とを用い、

【化8】

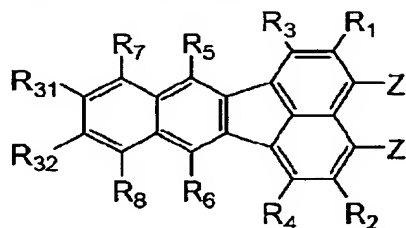
(Z=ボロン酸誘導体)

(8)

〔上記式(8)中、 R_1 ～ R_6 、 R_{21} および R_{22} は式(3)のものと同義である。〕

スズキカップリングにより式(4)のペリレン誘導体を合成する請求項1のペリレン誘導体の合成方法。

【請求項10】 請求項4の式(5)で示される3, 4-

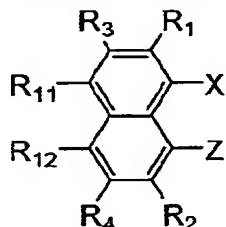


(Z=ボロン酸誘導体)

(9)

〔上記式(9)中、 R_1 ～ R_8 、 R_{31} および R_{32} は式(5)のものと同義である。〕

スズキカップリングにより式(6)のペリレン誘導体を合成する請求項1のペリレン誘導体の合成方法。



(X=Cl, Br, I, Z=ボロン酸誘導体)

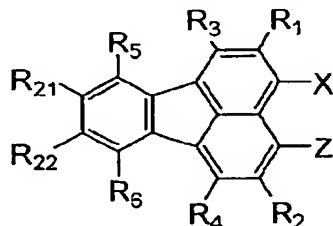
(13)

〔上記式(13)中、 R_1 ～ R_4 、 R_{11} および R_{12} は

式(1)のものと同義である。〕

スズキカップリングによりペリレン誘導体を合成する請求項1のペリレン誘導体の合成方法。

【請求項12】 下記式(14)で示されるフルオラン



テン誘導体を用い、

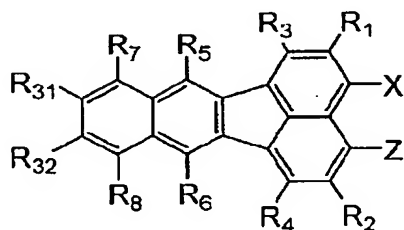
【化11】

(X=Cl, Br, I, Z=ボロン酸誘導体)

(14)

【上記式(14)中、R1～R6, R21 および R22 は式(3)のものと同義である。】

スズキカップリングによりペリレン誘導体を合成するペリレン誘導体の合成方法。



(X=Cl, Br, I, Z=ボロン酸誘導体)

(15)

【上記式(15)中、R1～R8, R31 および R32 は式(5)のものと同義である。】

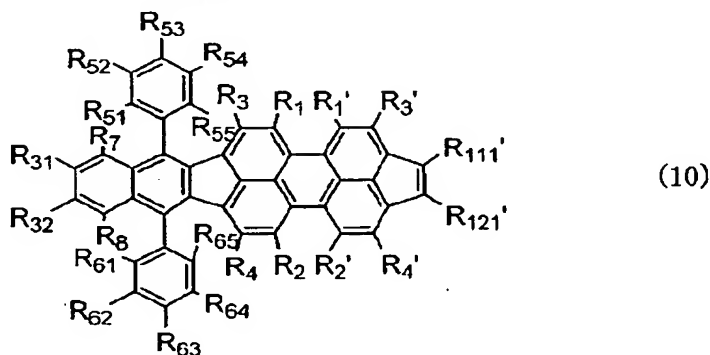
スズキカップリングによりペリレン誘導体を合成するペリレン誘導体の合成方法。

【請求項14】 請求項2～4の式(1)で示される1,8-ジハロゲン化ナフタレン誘導体、式(3)で示される3,4-ジハロゲン化フルオランテン誘導体、式

(5)で示される3,4-ジハロゲン化ベンゾフルオランテン誘導体のいずれか1種または2種を用い、非対称の化合物を得るペリレン誘導体の合成方法。

【請求項15】 前記非対称の化合物は下記式(10)で表される化合物である請求項14のペリレン誘導体の合成方法。

【化13】

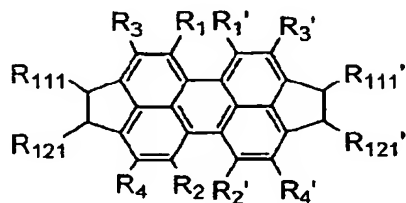


(10)

【上記式(10)中、R51～R55, R61～R65, R111 および R121 は、式(1)におけるR1～R4, R11 および R12 と同義である。】

【請求項16】 前記ペリレン誘導体は下記式(11)で表される化合物である請求項1のペリレン誘導体の合成方法。

【化14】



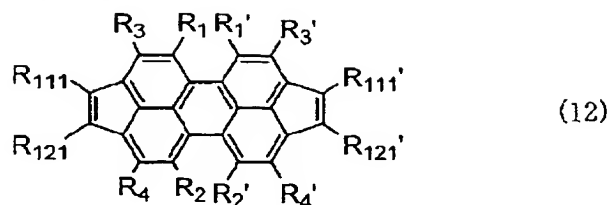
(11)

【上記式(11)中、R111, R121, R111' および R121' は、式(1)におけるR1～R4, R11 および R12 と同義である。】

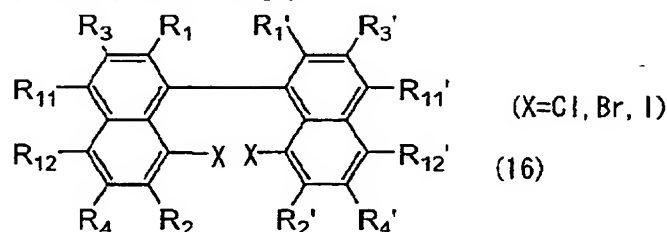
【請求項17】 前記ペリレン誘導体は下記式(12)で表される化合物である請求項1のペリレン誘導体の合

成方法。

【化15】



〔上記式(12)中、R111, R121, R111' および



〔上記式(16)中、R1～R4, R11 およびR12 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルオキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルチオ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアラルキルオキシ基、置換または未置換のアラルキルチオ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアミノ基、シアノ基、水酸基、 $-COOM1$ 基 (基中、M1 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、 $-COM2$ 基 (基中、M2 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいはアミノ基を表す)、あるいは $-OCOM3$ (基中、M3 は置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)を表し、さらに、R1～R4, R11 およびR12 から選ばれる2つ

R121' は、式(1)におけるR1～R4, R11 およびR12 と同義である。]

【請求項18】 少なくともR5 とR6 および または R5' とR6' が異なっている請求項4～7のいずれかのペリレン誘導体の合成方法。

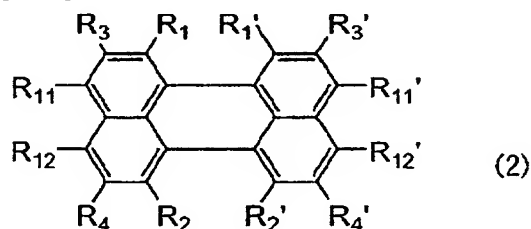
【請求項19】 下記式(16)で示されるビスナフタレン誘導体をカップリングし、

【化16】

以上の隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成していてもよい。これらの炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環が置換基を有する場合の置換基はR1～R4, R11 およびR12 と同様である。]

下記式(2)に示されるペリレン誘導体を合成する請求項1のペリレン誘導体の合成方法。

【化17】



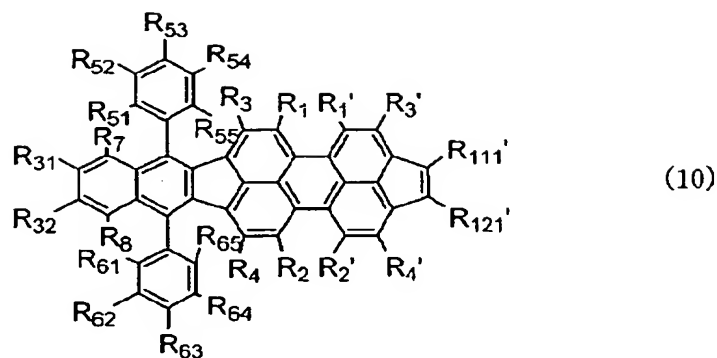
〔上記式(2)中、R1'～R4', R11' およびR12' は、式(1)におけるR1～R4, R11 およびR12 と同義である。R1～R4, R11 およびR12 とR1'～R4', R11' およびR12' は同一でも異なってもよい。]

【請求項20】 請求項1～19のいずれかの方法により得られたペリレン誘導体を含有する有機EL素子。

【請求項21】 前記ペリレン誘導体を発光層に含有する請求項20の有機EL素子。

【請求項22】 下記式(10)で表される構造を有するペリレン誘導体。

【化18】



【上記式(10)中、R51～R55、R61～R65、R111およびR121は、式(1)におけるR1～R4、R11およびR12と同義である。】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機EL（電界発光）素子に関し、詳しくは、有機化合物からなる薄膜に電界を印加して光を放出する素子に用いられる化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を、電子注入電極とホール注入電極とで挟んだ構成を有し、前記薄膜に電子およびホールを注入して再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用して発光する素子である。

【0003】有機EL素子の特徴は、10V前後の電圧で数100から数10000cd/m²ときわめて高い輝度の面発光が可能であり、また蛍光物質の種類を選択することにより青色から赤色までの発光が可能なことである。

【0004】有機EL素子の任意の発光色を得るための手法としてドーピング法があり、アントラセン結晶中に微量のテトラセンをドーピングすることで発光色を青色から緑色に変化させた報告(Jpn. J. Appl. Phys., 10, 527(1971))がある。また積層構造を有する有機薄膜EL素子においては、発光機能を有するホスト物質に、その発光に応答しホスト物質とは異なる発光を放出する蛍光色素をドーパントとして微量混入させて発光層を形成し、緑色から橙～赤色へ発光色を変化させた報告(特開昭63

—264692号公報)がなされている。

【0005】黄～赤色の長波長発光に関しては、発光材料あるいはドーパント材料として、赤色発振を行うレーザ色素(EPO281381号)、エキサイプレックス発光を示す化合物(特開平2-255788号公報)、クマリン化合物(特開平3-792号公報)、ジシアノメチレン系化合物(特開平3-162481号公報)、チオキサンテン化合物(特開平3-177486号公報)、共役系高分子と電子輸送性化合物の混合物(特開平6-73374号公報)、スクアリウム化合物(特開平6-93257号公報)、オキサジアゾール系化合物(特開平6-136359号公報)、オキシネイト誘導体(特開平6-145146号公報)、ピレン系化合物(特開平6-240246号公報)がある。

【0006】また、ベンゾフルオランテン誘導体が非常に高い蛍光量子収率を有することは、J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 2374-2379に記載されており、特開平10-330295号公報および特開平11-233261号公報では種々のホスト材料にベンゾフルオランテンより誘導されるジベンゾ〔f, f'〕ジインデノ〔1, 2, 3-cd:1', 2', 3'-lm〕ペリレン誘導体をドーピングして発光層とした有機EL素子を開示している。

【0007】ところで、このようなベンゾフルオランテン誘導体を包含するペリレン誘導体を合成する場合、下記式(A)、(B)、(C)に示すような出発物質、触媒を用いて合成する手法が一般的であった。

【0008】

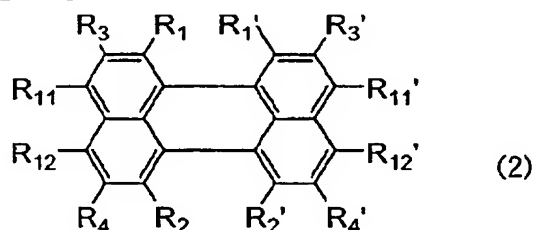
【化19】

い直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいはアミノ基を表す)、あるいは $-OCOM3$ (基中、 $M3$ は置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)を表し、さらに、 $R1 \sim R4$ 、 $R11$ および $R12$ から選ばれる2つ以上の隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成していてもよい。これらの炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環が置換基を有する場合の置換基は $R1 \sim R4$ 、 $R11$ および $R12$ と同様である。]

下記式(2)に示されるペリレン誘導体を合成する上記(1)のペリレン誘導体の合成方法。

【0014】

【化21】

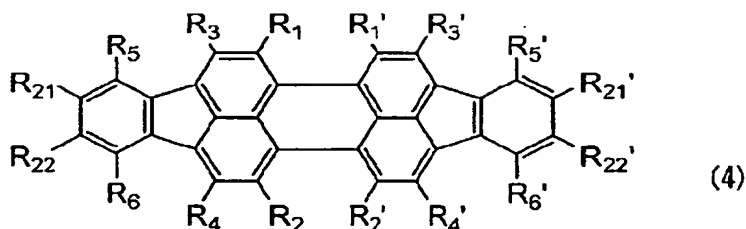
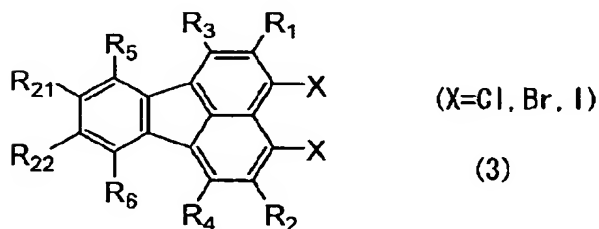


【0015】[上記式(2)中、 $R1' \sim R4'$ 、 $R11'$ および $R12'$ は、式(1)における $R1 \sim R4$ 、 $R11$ および $R12$ と同義である。 $R1 \sim R4$ 、 $R11$ および $R12$ と $R1' \sim R4'$ 、 $R11'$ および $R12'$ は同一でも異なってもよい。]

(3) 下記式(3)で示される3,4-ジハロゲン化フルオランテン誘導体をカブリングし、

【0016】

【化22】



【0019】[上記式(4)中、 $R1' \sim R6'$ 、 $R21'$ および $R22'$ は、式(3)における $R1 \sim R6$ 、 R

【0017】[上記式(3)中、 $R1 \sim R6$ 、 $R21$ および $R22$ は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルオキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルチオ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアラルキルオキシ基、置換または未置換のアラルキルチオ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアミノ基、シアノ基、水酸基、 $-COM1$ 基(基中、 $M1$ は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、 $-COM2$ 基(基中、 $M2$ は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、あるいは $-OCOM3$ (基中、 $M3$ は置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)を表し、さらに、 $R1 \sim R6$ 、 $R21$ および $R22$ から選ばれる2つ以上の隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成していてもよい。]

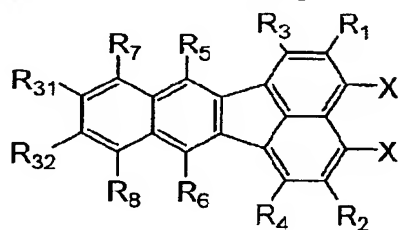
下記式(4)に示されるペリレン誘導体を合成する上記(1)のペリレン誘導体の合成方法。

【0018】

【化23】

21 および R22 と同義である。R1 ～ R6 , R21 およ
び R22 と R1' ～ R6' , R21' および R22' は同
一でも異なっているもよい。]

(4) 下記式(5)で示される 3, 4-ジハロゲン化



(X=Cl, Br, I)

(5)

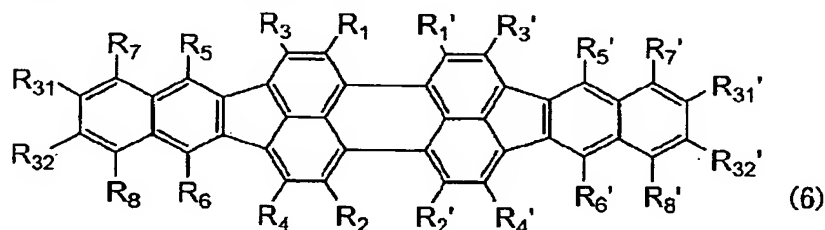
【0021】[上記式(5)中、R1 ～ R8 , R31 お
よび R32 は水素原子、置換基を有しているもよい直鎖、
分岐または環状のアルキル基、置換基を有しているも
よい直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、置換基を
有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルキルチオ
基、置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状の
アルケニル基、置換基を有しているもよい直鎖、分岐ま
たは環状のアルケニルオキシ基、置換基を有しているも
よい直鎖、分岐または環状のアルケニルチオ基、置換ま
たは未置換のアラルキル基、置換または未置換のアラル
キルオキシ基、置換または未置換のアラルキルチオ基、
置換または未置換のアリール基、置換または未置換のア
リールオキシ基、置換または未置換のアリールチオ基、
置換または未置換のアミノ基、シアノ基、水酸基、-C
OOM1 基(基中、M1 は水素原子、置換基を有している
もよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を
有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル
基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換ま
たは未置換のアリール基を表す)、-COM2 基(基

中、M2 は水素原子、置換基を有しているもよい直鎖、
分岐または環状のアルキル基、置換基を有しているも
よい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未
置換のアラルキル基、置換または未置換のアリール基、
あるいはアミノ基を表す)、あるいは-OCOM3 (基
中、M3 は置換基を有しているもよい直鎖、分岐または
環状のアルキル基、置換基を有しているもよい直鎖、分
岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラ
ルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表
す)を表し、さらに、R1 ～ R8 , R31 および R32 から
選ばれる 2 つ以上の隣接する基は互いに結合あるいは
縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未
置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香
族環を形成しているもよい。]

下記式(6)に示されるペリレン誘導体を合成する上記
(1)のペリレン誘導体の合成方法。

【0022】

【化25】



(6)

【0023】[上記式(6)中、R1' ～ R8' , R31'
' および R32' は、式(5)における R1 ～ R8 , R31
および R32 と同義である。R1 ～ R8 , R31 およ
び R32 と R1' ～ R8' , R31' および R32' は同
一でも異なっているもよい。]

(5) 前記カプリング反応は、触媒を用いてホモ、ま
たはヘテロカプリングする上記(1)～(4)のいずれ
かのペリレン誘導体の合成方法。

(6) 前記触媒は Ni , Pd , Pt , Fe , Co , R
u および Rh の VIII 族、または IB 族元素のいずれか 1 種
または 2 種以上を有するか、これらの元素と Cu との 2
種以上の元素を有する金属触媒、もしくは金属錯体触
媒、あるいは金属化合物である上記(5)のペリレン誘

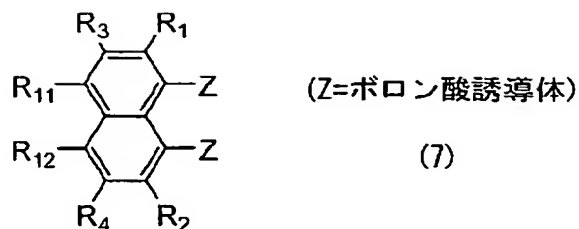
導体の合成方法。

(7) 前記触媒は NiCl₂ (dppe) または NiCl₂
(dppp) か、または Ni(COD)₂ である上記(5) また
は(6)のペリレン誘導体の合成方法。

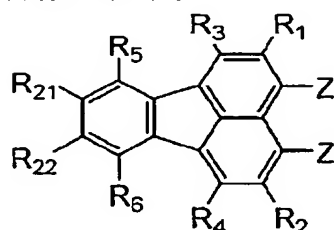
(8) 上記(2)の式(1)で示される 1, 8-ジハ
ロゲン化ナフタレン誘導体と、下記式(7)で示される
ナフチル-1, 8-ジボロン酸誘導体とを用い、

【0024】

【化26】

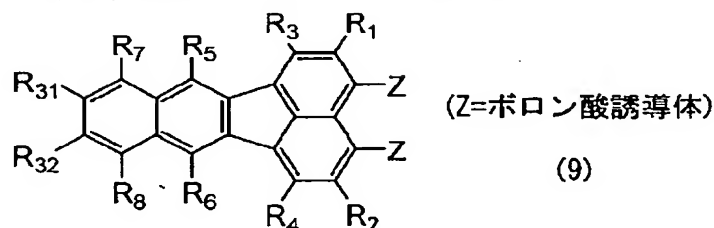


【0025】[上記式(7)中、R1～R4、R11 およびR12 は式(1)のものと同義である。]



【0027】[上記式(8)中、R1～R6、R21 およびR22 は式(3)のものと同義である。]
スズキカップリングにより式(4)のペリレン誘導体を合成する上記(1)のペリレン誘導体の合成方法。

(10) 上記(4)の式(5)で示される3,4-ジ



【0029】[上記式(9)中、R1～R8、R31 およびR32 は式(5)のものと同義である。]
スズキカップリングにより式(6)のペリレン誘導体を合成する上記(1)のペリレン誘導体の合成方法。

スズキカップリングにより式(2)のペリレン誘導体を合成する上記(1)のペリレン誘導体の合成方法。

(9) 上記(3)の式(3)で示される3,4-ジハロゲン化フルオランテン誘導体と、下記式(8)で示されるフルオランテノー1,8-ジボロン酸誘導体とを用い、

【0026】

【化27】

ハロゲン化ベンゾフルオランテン誘導体と、下記式(9)で示されるジベンゾフルオランテノー1,8-ジボロン酸誘導体とを用い、

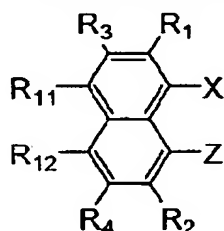
【0028】

【化28】

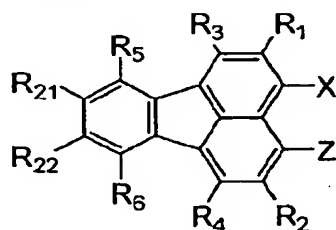
(11) 下記式(13)で示されるナフタレン誘導体を用い、

【0030】

【化29】



【0031】[上記式(13)中、R1～R4、R11 およびR12 は式(1)のものと同義である。]
スズキカップリングによりペリレン誘導体を合成する上記(1)のペリレン誘導体の合成方法。

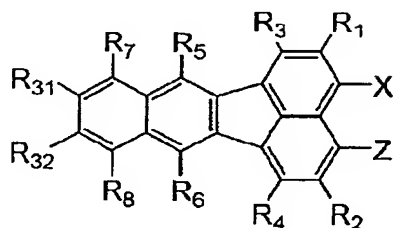


(12) 下記式(14)で示されるフルオランテン誘導体を用い、

【0032】

【化30】

【0033】〔上記式(14)中、R1～R6、R21およびR22は式(3)のものと同義である。〕スズキカップリングによりペリレン誘導体を合成するペリレン誘導体の合成方法。



(13) 下記式(15)で示されるベンゾフルオランテン誘導体を用い、

【0034】

【化31】

(X=Cl, Br, I, Z=ボロン酸誘導体)

(15)

【0035】〔上記式(15)中、R1～R8、R31およびR32は式(5)のものと同義である。〕スズキカップリングによりペリレン誘導体を合成するペリレン誘導体の合成方法。

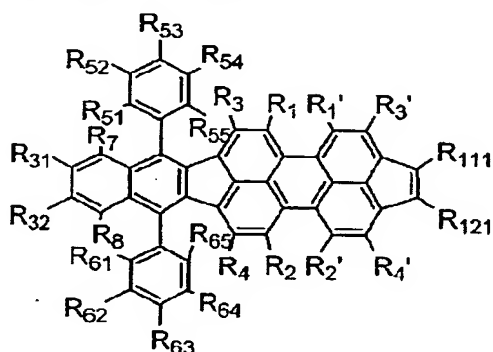
(14) 上記(2)～(4)の式(1)で示される1,8-ジハロゲン化ナフタレン誘導体、式(3)で示される3,4-ジハロゲン化フルオランテン誘導体、式(5)で示される3,4-ジハロゲン化ベンゾフルオラ

ンテン誘導体のいずれか1種または2種を用い、非対称の化合物を得るペリレン誘導体の合成方法。

(15) 前記非対称の化合物は下記式(10)で表される化合物である上記(14)のペリレン誘導体の合成方法。

【0036】

【化32】



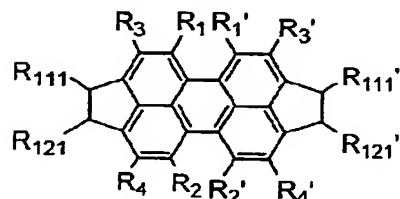
(10)

【0037】〔上記式(10)中、R51～R55、R61～R65、R111およびR121は、式(1)におけるR1～R4、R11およびR12と同義である。〕

(16) 前記ペリレン誘導体は下記式(11)で表される化合物である上記(1)のペリレン誘導体の合成方法。

【0038】

【化33】



(11)

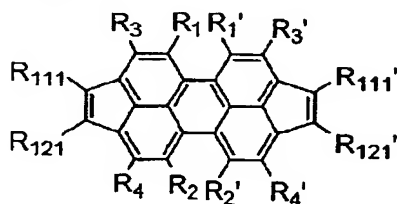
【0039】〔上記式(11)中、R111、R121、R111'およびR121'は、式(1)におけるR1～R4、R11およびR12と同義である。〕

(17) 前記ペリレン誘導体は下記式(12)で表される化合物である上記(1)のペリレン誘導体の合成方

法。

【0040】

【化34】



(12)

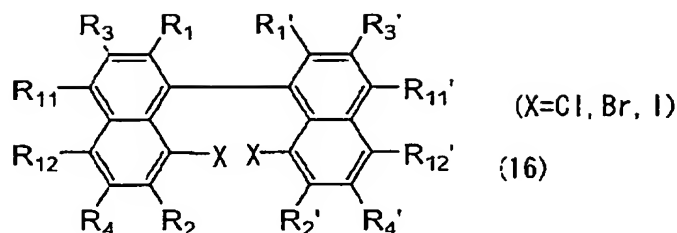
【0041】〔上記式(12)中、R111、R121、R111'およびR121'は、式(1)におけるR1～R4、R11およびR12と同義である。〕

(18) 少なくともR5とR6および/またはR5'とR6'が異なっている上記(4)～(7)のいずれかのペリレン誘導体の合成方法。

(19) 下記式(16)で示されるビスナフタレン誘導体をカップリングし、

【0042】

【化35】



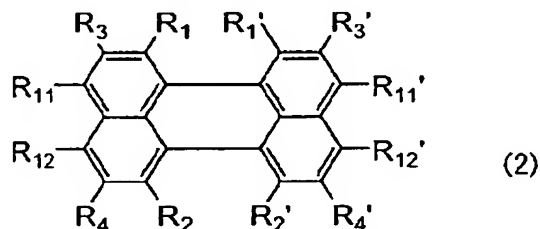
【0043】[上記式(16)中、R1～R4、R11およびR12は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルオキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルチオ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアラルキルオキシ基、置換または未置換のアラルキルチオ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアミノ基、シアノ基、水酸基、 $-COM_1$ 基(基中、M1は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、 $-COM_2$ 基(基中、M2は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいはアミノ基を表す)、あるいは $-OCOM_3$ (基中、M3は置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)を表し、さらに、R1～R4、R11およびR12から選ばれる2つ以上の隣接する基は互いに結合あるいは

縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成していてもよい。これらの炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環が置換基を有する場合の置換基はR1～R4、R11およびR12と同様である。]

下記式(2)に示されるペリレン誘導体を合成する上記(1)のペリレン誘導体の合成方法。

【0044】

【化36】



【0045】[上記式(2)中、R1'～R4'、R11'およびR12'は、式(1)におけるR1～R4、R11およびR12と同義である。R1～R4、R11およびR12とR1'～R4'、R11'およびR12'は同一でも異なってもよい。]

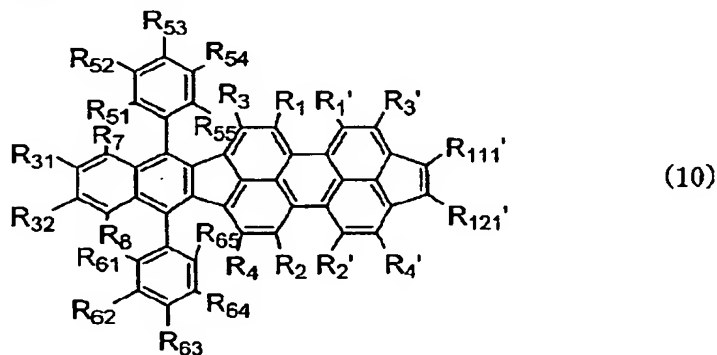
(20) 上記(1)～(19)のいずれかの方法により得られたペリレン誘導体を含む有機EL素子。

(21) 前記ペリレン誘導体を発光層に含有する上記(20)の有機EL素子。

(22) 下記式(10)で表される構造を有するペリレン誘導体。

【0046】

【化37】



【0047】[上記式(10)中、R51～R55、R61～R65、R111およびR121は、式(1)におけるR

1～R4、R11およびR12と同義である。]

【0048】

【発明の実施の形態】本発明の合成方法は、ペリレン誘導体を得るにあたり、出発物質をハロゲン化し、カップリングするか、ハロゲン化した出発物質と、ボロン化した出発物質を用い、これらをスズキカップリングするか、これらを併用するものである。

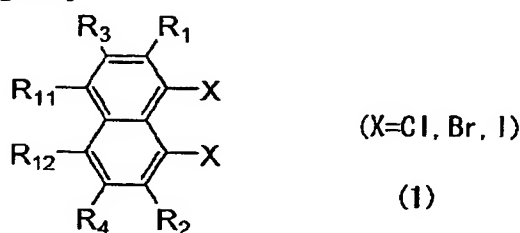
【0049】このような合成方法を用いることにより、目的とするペリレン誘導体を極めて効率よく合成することができ、その収率は90%以上にも達することができる。また、対称性を有しない目的物も上記いずれかの合成方法、あるいはこれらを組み合わせることで比較的容易に合成することができ、従来あまり使用されることがなかった非対称の化合物の利用用途が拡大する。

【0050】以下、各態様毎に本発明の合成方法をより詳細に説明する。

【0051】[第1の態様：ハロゲン化によるカップリング] 本発明の第1の態様である合成方法は、下記式(1)で示される1, 8-ジハロゲン化ナフタレン誘導体をハロゲン化してカップリングし、下記式(2)に示されるペリレン誘導体を合成するものである。

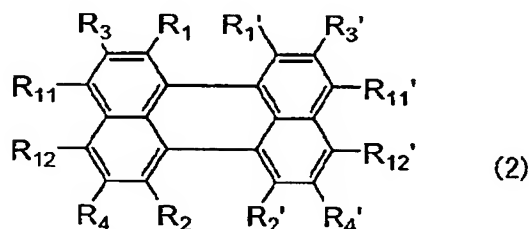
【0052】

【化38】



【0053】

【化39】



【0054】上記式(1)について説明すると、式(1)中、R1～R4, R11およびR12は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルオキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルチオ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアラルキルオキシ基、置換または未置換のアラルキルチオ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換ま

たは未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアミノ基、シアノ基、水酸基、 $-\text{COOM1}$ 基(基中、M1は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、 $-\text{COM2}$ 基(基中、M2は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいはアミノ基を表す)、あるいは $-\text{OCOM3}$ (基中、M3は置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)を表し、さらに、R1～R4, R11およびR12から選ばれる2つ以上の隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成していてもよい。これらの炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環が置換基を有する場合の置換基はR1～R4, R11およびR12と同様である。

【0055】なお、アリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基などの炭素環式芳香族基、例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基などの複素環式芳香族基を表す。

【0056】また、式(1)において、R1～R4, R11およびR12は直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基、直鎖、分岐または環状のアルケニル基、直鎖、分岐または環状のアルケニルオキシ基、および直鎖、分岐または環状のアルケニルチオ基は置換基を有していてもよく、例えば、ハロゲン原子、炭素数4～20のアリール基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数2～20のアルコキシアルコキシ基、炭素数2～20のアルケニルオキシ基、炭素数4～20のアラルキルオキシ基、炭素数5～20のアラルキルオキシアルコキシ基、炭素数3～20のアリールオキシ基、炭素数4～20のアリールオキシアルコキシ基、炭素数5～20のアリールアルケニル基、炭素数6～20のアラルキルアルケニル基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数2～20のアルコキシアルキルチオ基、炭素数2～20のアルキルチオアルキルチオ基、炭素数2～20のアルケニルチオ基、炭素数4～20のアラルキルチオ基、炭素数5～20のアラルキルオキシアルキルチオ基、炭素数5～20のアラルキルチオアルキルチオ基、炭素数3～20のアリールチオ基、炭素数4～20のアリールオキシアルキルチオ基、炭素数4～20のアリールチオアルキルチオ基、炭素数4～20のヘテロ原

子含有の環状アルキル基、あるいはハロゲン原子などで単置換または多置換されていてもよい。さらに、これらの置換基に含まれるアリール基は、さらに炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数3～10のアリール基、炭素数4～10のアラルキル基などで置換されていてもよい。

【0057】式(1)において、R1～R4、R11およびR12のアラルキル基、アラルキルオキシ基、アラルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、およびアリールチオ基中のアリール基は置換基を有していてもよく、例えば、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数4～20のアラルキル基、炭素数3～20のアリール基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数2～20のアルコシアルキル基、炭素数2～20のアルコシアルキルオキシ基、炭素数2～20のアルケニルオキシ基、炭素数3～20のアルケニルオキシアルキル基、炭素数3～20のアルケニルオキシアルキルオキシ基、炭素数4～20のアラルキルオキシ基、炭素数5～20のアラルキルオキシアルキル基、炭素数5～20のアラルキルオキシアルキルオキシ基、炭素数3～20のアリールオキシ基、炭素数4～20のアリールオキシアルキル基、炭素数4～20のアリールオキシアルキルオキシ基、炭素数2～20のアルキルカルボニル基、炭素数3～20のアルケニルカルボニル基、炭素数5～20のアラルキルカルボニル基、炭素数4～20のアリールカルボニル基、炭素数2～20のアルコシカルボニル基、炭素数3～20のアルケニルオキシカルボニル基、炭素数5～20のアラルキルオキシカルボニル基、炭素数4～20のアリールオキシカルボニル基、炭素数2～20のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数3～20のアルケニルカルボニルオキシ基、炭素数5～20のアラルキルカルボニルオキシ基、炭素数4～20のアリールカルボニルオキシ基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数4～20のアラルキルチオ基、炭素数3～20のアリールチオ基、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、アミノ基、炭素数1～20のN-モノ置換アミノ基、炭素数2～40のN、N-ジ置換アミノ基などの置換基で単置換あるいは多置換されていてもよい。

【0058】さらに、これらの置換基に含まれるアリール基は、さらに炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～10のアラルキル基などで置換されていてもよい。

【0059】式(1)において、R1～R4、R11およびR12のアミノ基は置換基を有していてもよく、例えば、炭素数1～20のアルキル基、炭素数4～20のアラルキル基、あるいは炭素数3～20のアリール基で単置換またはジ置換されていてもよい。

【0060】さらに、R1～R4、R11およびR12から選ばれる隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成していてもよい。

【0061】式(1)において、ナフタレン誘導体の1、8位にはハロゲン元素Xを結合させ、ハロゲン化させる。ハロゲン化に用いるハロゲン元素Xとしては、Cl、BrおよびIのいずれであってもよく、これらのなかでも特にBrが好ましい。2つのハロゲン元素Xは、同一でも異なってもよいが、通常は同一になる。

【0062】式(1)で表される化合物は、前記ハロゲン元素で修飾された後、カップリングされる。カップリングは、種々の公知の手法を用いることが可能であるが、本発明では特に触媒を用いてホモ、またはヘテロカップリング反応を行わせる手法が好ましい。

【0063】反応に用いられる触媒としては、上記カップリング反応を行わせることができるものであれば特に限定されるものではなく、種々の触媒を用いることができる。具体的には、Ni、Pd、Pt、Fe、Co、RuおよびRh等のCuを除くVIII族、またはIB族元素のいずれか1種または2種以上を有するか、これらの元素とCuとの2種以上の元素を有する金属触媒、もしくは金属錯体触媒、あるいは金属化合物等を挙げることができる。

【0064】これらの触媒のなかでもニッケル触媒が好ましく、Ni触媒としては、種々の態様のものを用いることが可能であるが、具体的にはNi触媒は〔1、2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン〕ジクロロニッケル(II)〔以下：NiCl₂(dppe)〕、〔1、3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン〕ジクロロニッケル(II)〔以下：NiCl₂(dppp)〕、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、またはニッケルービス-(1、5-シクロオクタジエン)〔以下：Ni(COD)₂〕等を挙げることができる。この場合、NiCl₂(dppe)またはNiCl₂(dppp)を用いるとグリニヤールカップリングとなる。

【0065】カップリング反応の条件は、用いる材料、触媒により異なるが、Ni(COD)₂を用いた反応を例に挙げると、DMF等の溶媒に、ハロゲン化したナフタレン誘導体を、好ましくは0.01～10 mol/l、特に0.05～1 mol/l程度溶解させ、そこへニッケル触媒〔Ni(COD)₂等〕を混合する。このとき、用いる触媒の量は、通常等モル量でよいが、触媒の一部に活性を失う場合があることを考えると、好ましくは等モル～1.5倍量、特に等モル～1.2倍量程度がよい。また、必要により、シクロオクタジエン(COD)を、ハロゲン化ナフタレンに対して2～10倍 mol、ピピリジンハロゲン化誘導体の0.5～5倍 mol加えて、50～100℃、特に60～90℃で、0.5～12時間、特

に1～5時間程度反応させる。反応後、塩酸水溶液及びメタノール等を加えて目的物を沈澱させて回収すればよい。

【0066】このようなハロゲン化ナフタレンの、好ましくは触媒を用いたカップリング反応により、式(2)で示されるような化合物が得られる。

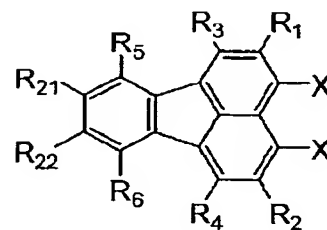
【0067】式(2)中、 $R_1' \sim R_4'$ 、 R_{11}' および R_{12}' は、式(1)における $R_1 \sim R_4$ 、 R_{11} および R_{12} と同義である。 $R_1 \sim R_4$ 、 R_{11} および R_{12} と $R_1' \sim R_4'$ 、 R_{11}' および R_{12}' は同一でも異なっているものがあるが、異なっているものが好ましい。

【0068】本発明の第1の態様であるハロゲン化ナフタレンの、好ましくは触媒を用いたカップリング反応により、下記式(3)で示される3,4-ジハロゲン化フ

ルオランテン誘導体をカップリングし、下記式(4)に示されるペリレン誘導体を合成することもできる。

【0069】

【化40】

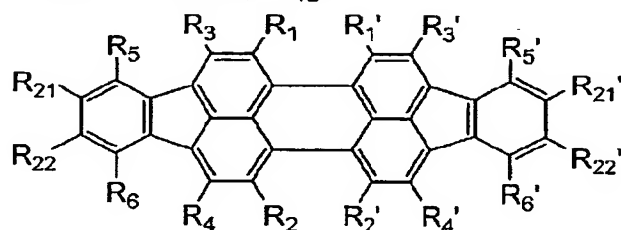


(X=Cl, Br, I)

(3)

【0070】

【化41】



(4)

【0071】上記式(3)において、 $R_1 \sim R_6$ 、 R_{21} および R_{22} は、式(1)の $R_1 \sim R_4$ 、 R_{11} および R_{12} と同様であり、好ましい範囲も同様である。

【0072】すなわち、式(3)中、 $R_1 \sim R_6$ 、 R_{21} および R_{22} は水素原子、置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基、置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルオキシ基、置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルチオ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアラルキルオキシ基、置換または未置換のアラルキルチオ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアミノ基、シアノ基、水酸基、 $-COM_1$ 基(基中、 M_1 は水素原子、置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、 $-COM_2$ 基(基中、 M_2 は水素原子、置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未

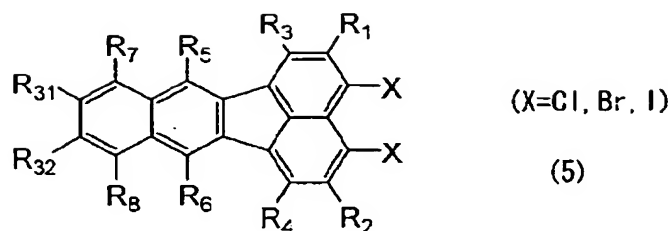
置換のアラルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいはアミノ基を表す)、あるいは $-COM_3$ (基中、 M_3 は置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)を表し、さらに、 $R_1 \sim R_6$ 、 R_{21} および R_{22} から選ばれる2つ以上の隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成しているもよい。

【0073】式(4)中、 $R_1' \sim R_6'$ 、 R_{21}' および R_{22}' は、式(3)における $R_1 \sim R_6$ 、 R_{21} および R_{22} と同義である。 $R_1 \sim R_6$ 、 R_{21} および R_{22} と $R_1' \sim R_6'$ 、 R_{21}' および R_{22}' は同一でも異なっているもよい。

【0074】本発明の第1の態様であるハロゲン化ナフタレンの、好ましくは触媒を用いたカップリング反応により、下記式(5)で示される3,4-ジハロゲン化ベンゾフルオランテン誘導体をカップリングし、下記式(6)に示されるペリレン誘導体を合成することもできる。

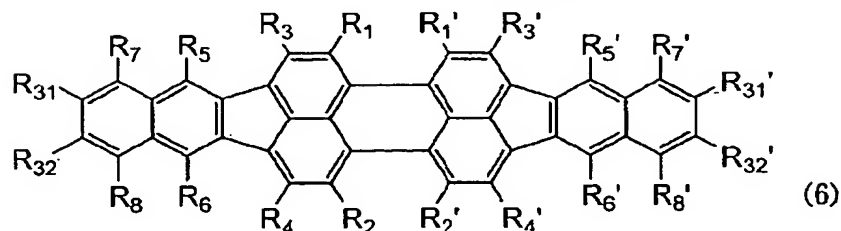
【0075】

【化42】



【0076】

【化43】



【0077】上記式(5)において、R1～R8，R31およびR32は、式(1)のR1～R4，R11およびR12と同様であり、好ましい範囲も同様である。

【0078】すなわち、上記式(5)中、R1～R8，R31およびR32は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルオキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルチオ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアラルキルオキシ基、置換または未置換のアラルキルチオ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアミノ基、シアノ基、水酸基、 $-COOM1$ 基(基中、M1は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、 $-COM2$ 基(基中、M2は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいはアミノ基を表す)、あるいは $-OCOM3$ (基中、M3は置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)を表し、さらに、R1～R8，R31およびR32から選ばれる2つ以上の隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香

族環を形成していてもよい。

【0079】上記式(6)中、R1'～R8'，R31'およびR32'は、式(5)におけるR1～R8，R31およびR32と同義である。R1～R8，R31およびR32とR1'～R8'，R31'およびR32'は同一でも異なってもよい。

【0080】また、上記式(6)において、好ましくは少なくともR5とR6および/またはR5'とR6'が異なっているとよい。このような非対称構造を有することにより、有機EL用材料として、オレンジ～赤色の発光材料、もしくは電子または正孔輸送材料を得ることもできる。

【0081】また、溶解裂が向上し材料の精製が容易になり、昇華精製時の分解性を抑制することもでき、蛍光性も向上する。さらに、同一または異分子との相互作用を減らすことができ、EL素子の蛍光輝度が向上し、濃度消光性が抑制されるためELドープメントとしてのマージンが向上し、設計の自由度が向上する。

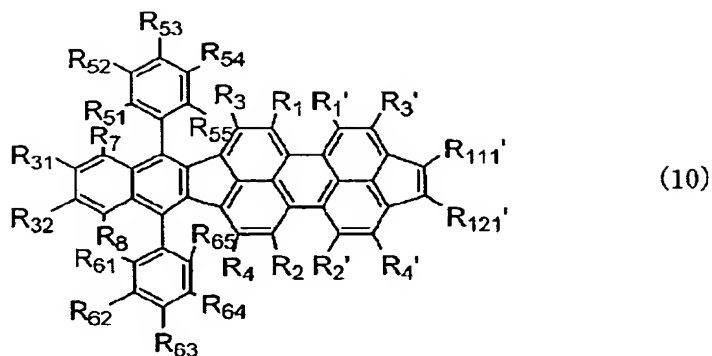
【0082】さらに、上記の式(1)で示される1,8-ジハロゲン化ナフタレン誘導体、式(3)で示される3,4-ジハロゲン化フルオランテン誘導体、および式(5)で示される3,4-ジハロゲン化ベンゾフルオランテン誘導体のいずれか1種または2種を用い、ヘテロカップリングにより非対称の化合物を得ることもできる。

【0083】このように、本発明方法を用いることにより、容易に非対称の化合物を自由に製造することができ、目的化合物の収率も飛躍的に向上する。

【0084】このような非対称の化合物は、式(1)、(3)、(5)の組み合わせにより得られるものであれば、特に限定されるものではないが、本発明では特に、下記式(10)で表される化合物が好ましい。

【0085】

【化44】



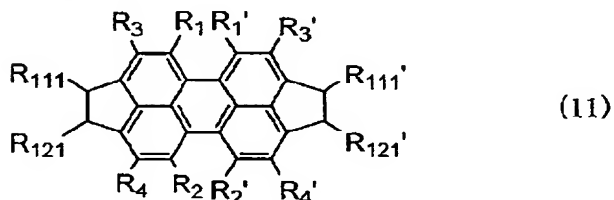
【0086】上記式(10)中、R51～R55、R61～R65、R111'およびR121'は、式(1)におけるR1～R4、R11およびR12と同義である。また、R1～R4、R1'～R4'、R31およびR32は、式(1)のものと同様である。

【0087】このような構造とすることにより、有機EL用材料として、オレンジ～緑色の発光材料、もしくは電子、または正孔輸送材料を得ることができる。

【0088】さらに、前記式(2)で表されるペリレン誘導体は下記式(11)で表される化合物であることが好ましい。

【0089】

【化45】



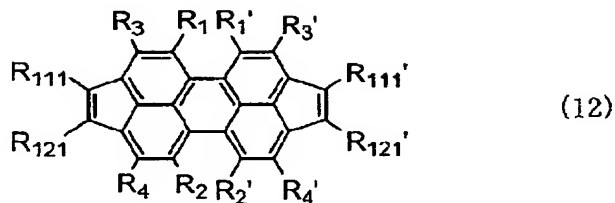
【0090】上記式(11)中、R111、R121、R111'およびR121'は、式(1)におけるR1～R4、R11およびR12と同義である。

【0091】あるいは、上記式(2)で表されるペリレ

ン誘導体は下記式(12)で表される化合物であってもよい。

【0092】

【化46】



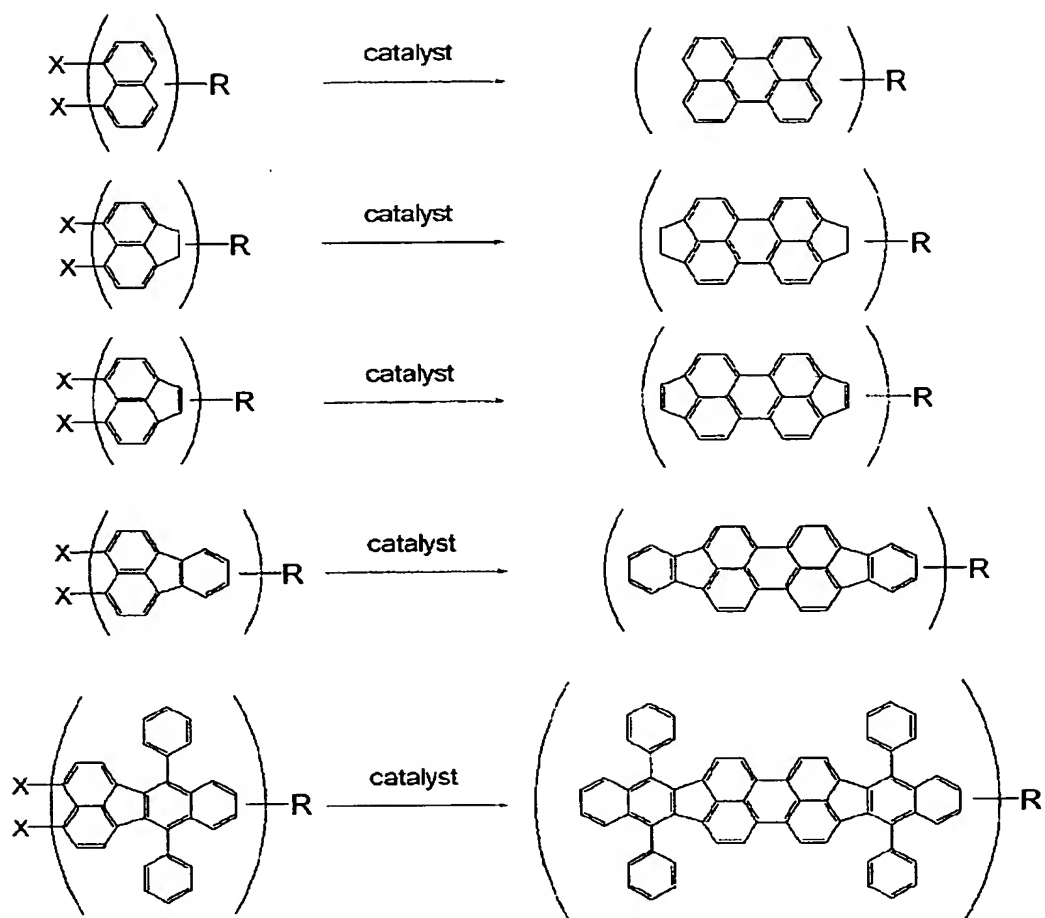
【0093】上記式(12)中、R111、R121、R111'およびR121'は、式(1)におけるR1～R4、R11およびR12と同義である。

【0094】上記式(11)で表される化合物と、式(12)で表される化合物とは、明確に区別されるものではなく、共役電子の状態により、式(11)で表される化合物となったり、式(12)で表される化合物となったりする場合がある。しかしながら、本発明においては式(12)で表される化合物の状態がより好ましい。

【0095】以下に、これらの合成方法の合成スキームを示す。

【0096】

【化47】



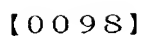
x=Cl,Br,I

catalyst for example:

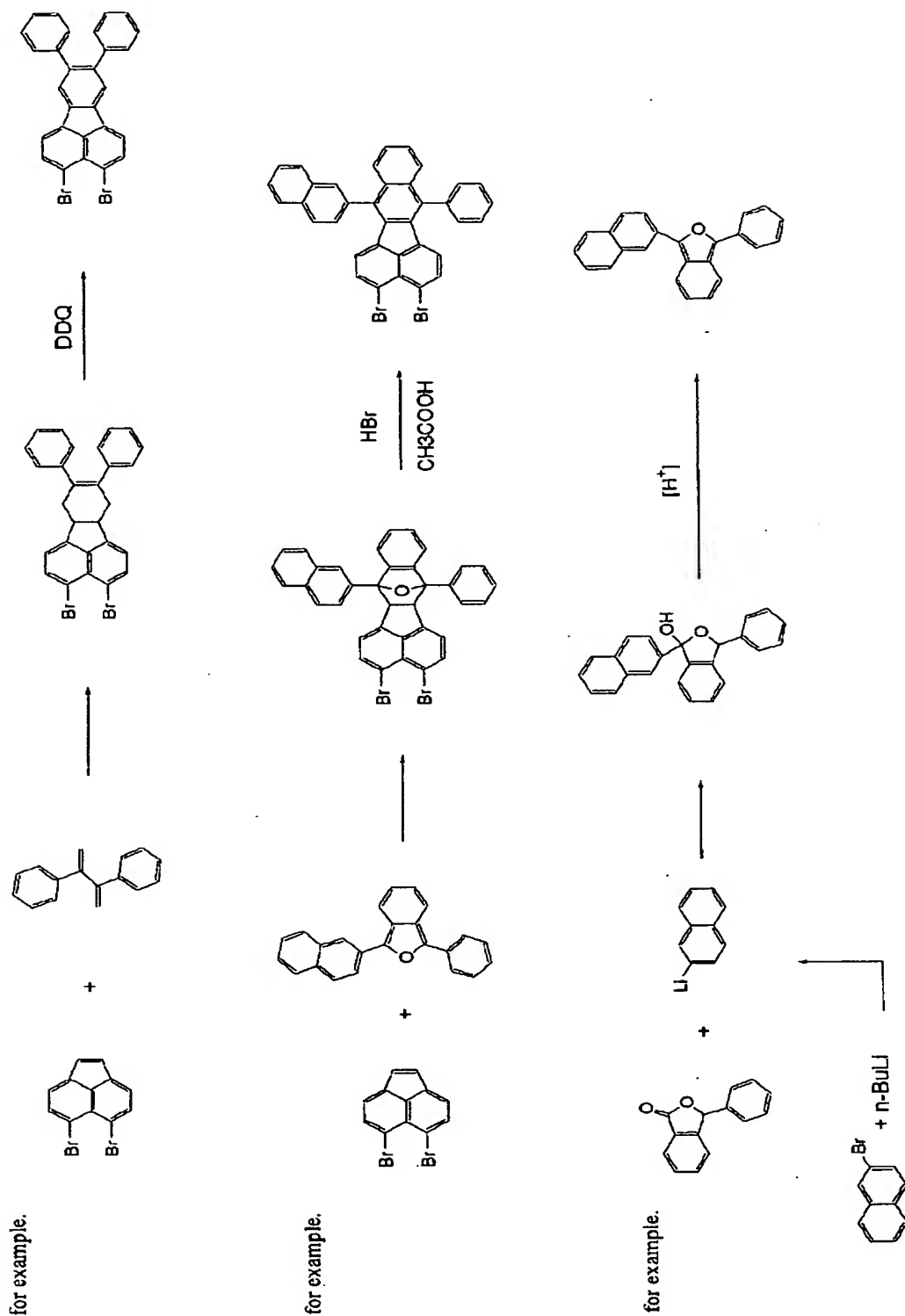
Ni(COD)₂
COD
bipyridine

【 0 0 9 7 】

【 化 4 8 】

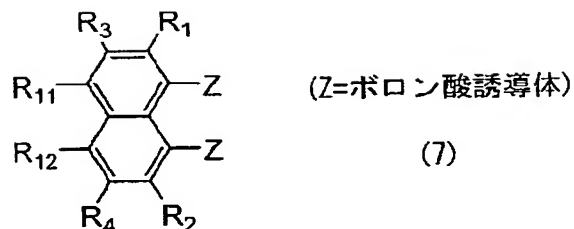


【化49】



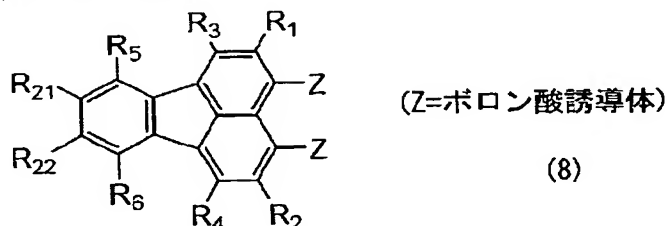
【0099】〔第2の態様：ボロン酸誘導体によるスズキカップリング〕本発明の第2の態様である合成方法は、式（1）で示される1，8-ジハロゲン化ナフタレン誘導体と、下記式（7）で示されるナフチル-1，8-ジボロン酸誘導体とを用い、スズキカップリングにより式（2）のペリレン誘導体を合成するペリレン誘導体の合成方法である。

【0100】
【化50】



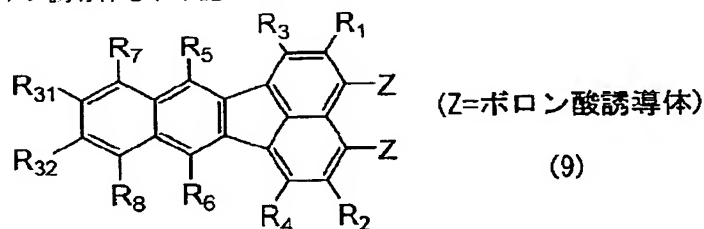
【0101】上記式(7)において、R1～R4、R11およびR12は、式(1)におけるR1～R4、R11およびR12と同義である。Zで表されるボロン酸誘導体は、通常 $B(OH)_2$ で表されるボロン酸が用いられるが、同等の作用を有する誘導体も含まれる。

【0102】スズキカップリング反応は、例えば反応不活性溶媒中で、塩基及びパラジウム触媒の存在下、室温～125℃の温度で10分間～24時間、式(1)と式(7)の化合物を処理して反応生成物を得る。



【0106】上記式(8)において、R1～R6およびR21、R22は、式(3)におけるR1～R6およびR21、R22と同義である。

【0107】さらに、式(5)で示される3,4-ジハロゲン化ベンゾフルオランテン誘導体と、下記式(9)



【0109】以下に、これらの合成方法の合成スキームを示す。

【0103】用いる溶媒は、特に限定されるものではないが、例えば芳香族炭化水素系(例えばベンゼン、トルエンなど)、エーテル系(例えばテトラヒドロフラン、ジオキサンなど)、アミド系(例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)、エステル系(例えば酢酸エチルなど)、アルコール系(例えばメタノールなど)、ケトン系(例えばアセトン、シクロヘキサノンなど)などが挙げられる。

【0104】また、式(3)で示される3,4-ジハロゲン化フルオランテン誘導体と、下記式(8)で示されるフルオランテノ-1,8-ジボロン酸誘導体とを用い、スズキカップリングにより式(4)のペリレン誘導体を合成することもできる。

【0105】

【化51】

で示されるジベンゾフルオランテノ-1,8-ジボロン酸誘導体とを用い、スズキカップリングにより式(6)のペリレン誘導体を合成することもできる。

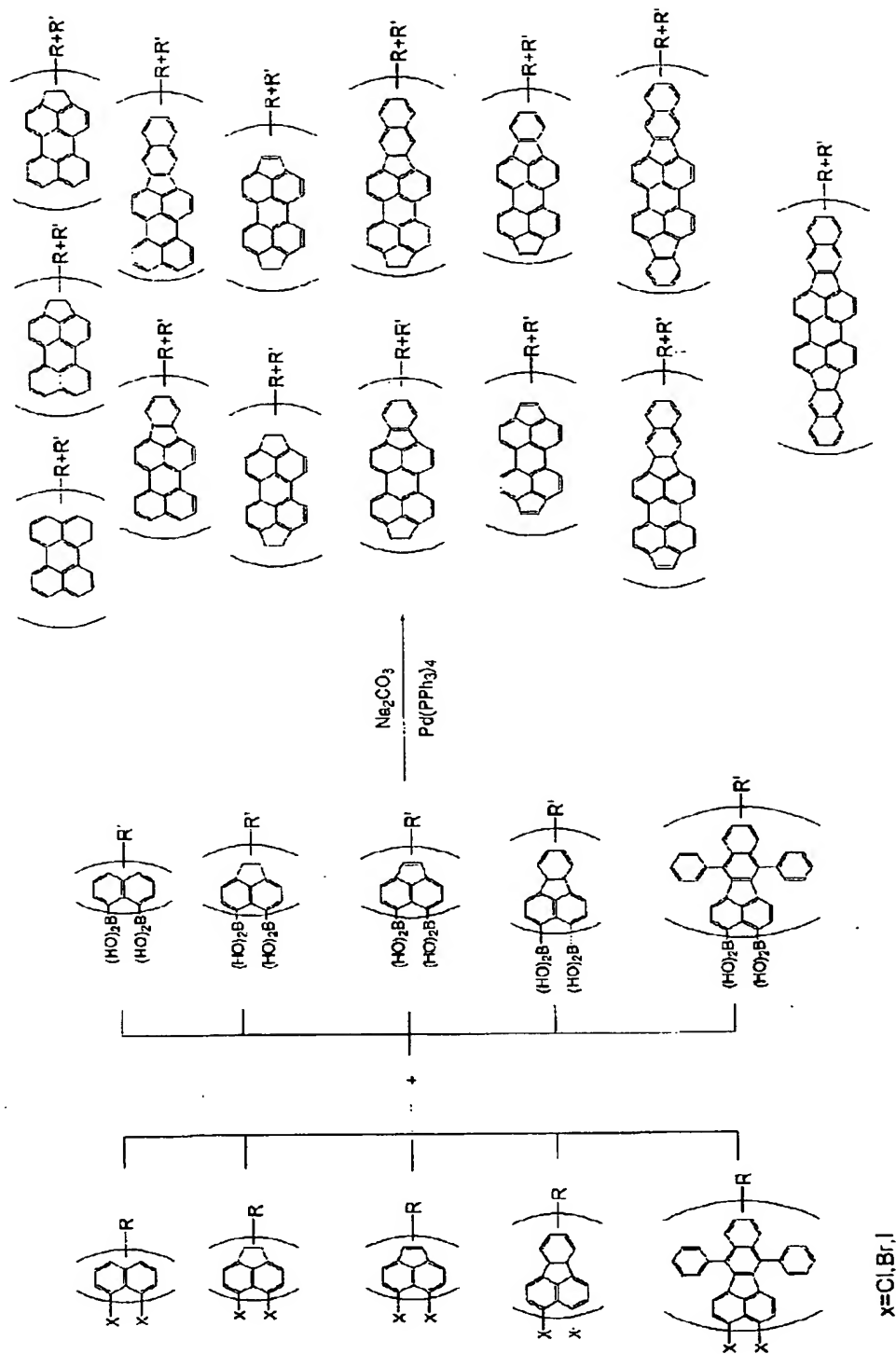
【0108】

【化52】

【0110】

【化53】

Example of New synthesis of Perylene derivatives by Suzuki coupling reaction

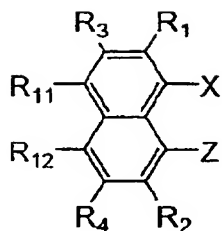


【0111】【第3の態様：ハロゲン化とボロン誘導体の併用によるカップリング】本発明の第3の態様は、上記第1の態様であるハロゲン化によるカップリングと、第2の態様であるボロン誘導体によるカップリングを併

用するものである。すなわち、下記式(13)で示されるナフタレン誘導体を用い、

【0112】

【化54】



(X=Cl, Br, I, Z=ボロン酸誘導体)

(13)

【0113】スズキカップリングによりペリレン誘導体を合成するペリレン誘導体の合成方法である。

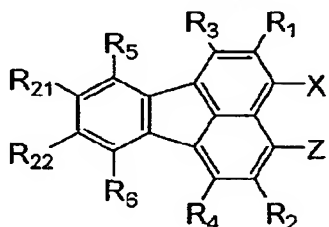
【0114】上記式(13)中、R1～R4, R11 およびR12 は式(1)のものと同義である。また、X, Zも上記第1の態様、第2の態様と同様であり、好ましいものも同様である(以下の式14, 15において同

じ)。

【0115】また、下記式(14)で示されるフルオランテン誘導体を用い、

【0116】

【化55】



(X=Cl, Br, I, Z=ボロン酸誘導体)

(14)

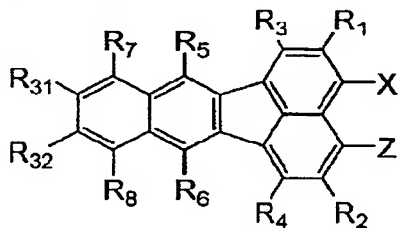
【0117】スズキカップリングによりペリレン誘導体を合成することもできる。

【0118】上記式(14)中、R1～R6, R21 およびR22 は式(3)のものと同義である。

【0119】さらに、下記式(15)で示されるベンゾフルオランテン誘導体を用い、

【0120】

【化56】



(X=Cl, Br, I, Z=ボロン酸誘導体)

(15)

【0121】スズキカップリングによりペリレン誘導体を合成することもできる。

【0122】上記式(15)中、R1～R8, R31 およびR32 は式(5)のものと同義である。

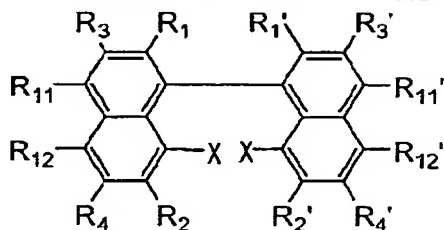
【0123】〔第4の態様：ビスハロゲン化ナフタレンからの合成〕本発明の方法は、ハロゲン化による修飾部位を用いるか、これとボロン酸誘導体による修飾部位を用いてカップリング処理を行うことを特徴とする。2箇

所の結合部位は、2箇所が同時に結合しても、1箇所ずつ経時的に結合しても良く、修飾部位も2箇所同時に修飾されても、1箇所ずつ経時的に修飾されても良い。

【0124】従って、本発明の方法は、下記式(16)で示されるビスナフタレン誘導体を出発物質、あるいは中間体として、これをカップリングし、

【0125】

【化57】



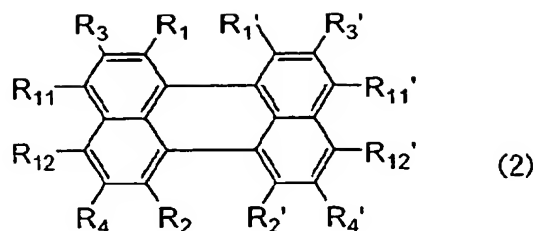
(X=Cl, Br, I)

(16)

【0126】下記式(2)に示されるペリレン誘導体を合成する方法も本発明に包含される。

【0127】

【化58】



【0128】上記式(16)中、R1～R4、R11およびR12は式(1)におけるR1～R4、R11およびR12と同義である。上記式(2)中、R1'～R4'、R11'およびR12'は、式(1)におけるR1～R4、R11およびR12と同義である。R1～R4、R11およびR12とR1'～R4'、R11'およびR12'は同一でも異なってもよい。Xはハロゲン元素を表し、その詳細は上記式(1)の説明と同様である。また、場合によっては、一方がZで表されるボロン酸誘導体となっても良い。

【0129】本発明方法は、特に式(6)で表される化合物を合成する方法として有効である。式(6)において、R1～R8およびR31、R32、R1'～R8'およびR31'、R32'は、置換もしくは非置換のアリール基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基およびアリールオキシ基のいずれかであることが好ましい。

【0130】さらに、式(6)で表される化合物において、R1～R8およびR31、R32、R1'～R8'およびR31'、R32'のいずれか1種以上は、オルト置換フェニル基であることが好ましい。本発明方法を用いることにより、オルト位置換等のような特定位置に置換基を有する化合物も容易に得ることができる。また、上下、左右非対称の化合物も容易に得られる。

【0131】特に、式(6)で表される化合物において、R5とR6、R5'とR6'のいずれか一方または両方(左右)のいずれか一方または両方(上下)は、オルト置換フェニル基であることが好ましい。

【0132】このように、オルト位に置換基を導入することにより、昇華精製時の分解性を抑制することができる。また、オルト位に置換基を導入することにより、蛍光性も向上する。

【0133】このようなオルト位置換の化合物を用いることで、EL素子の蛍光輝度が向上し、濃度消光性が抑制されるためELドープメントとしてのマージンが向上し、設計の自由度が向上する。

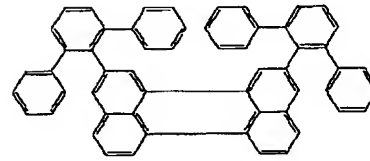
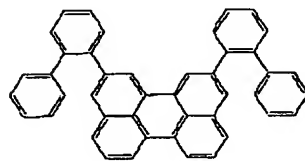
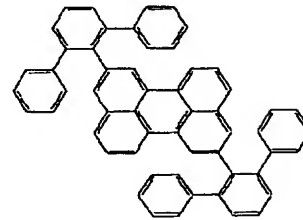
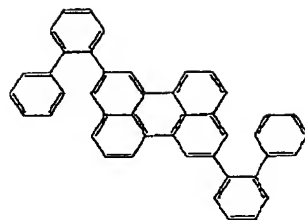
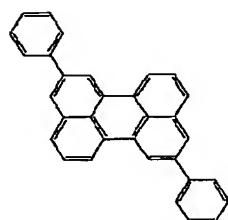
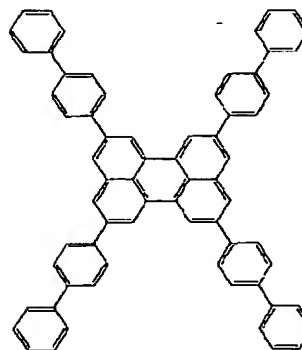
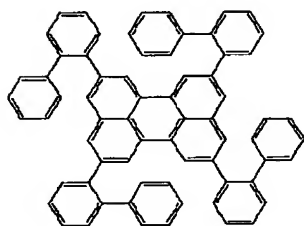
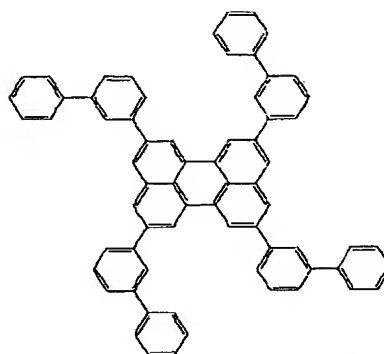
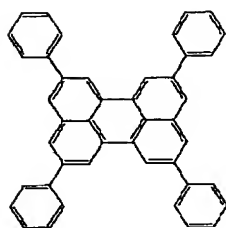
【0134】すなわち、オルト置換フェニル基を導入することによって、その立体障害によりペリレン骨格の会合性をコントロールすることができ、溶媒に対する溶解性が向上し、高純度に精製を行うことが可能となる。また、同様の理由から、より低い温度で昇華精製を行うことができ、昇華精製時の分解が起こり難く、この点でも高純度な材料を得るために有効であり、その材料を用いて有機EL素子を作製した場合は、不純物により励起子の失活が少なく、高い発光効率を得ることができる。

【0135】また、高い発光効率を得られるもう一つの理由として、発光層中での同一分子間、あるいは異分子間での会合が抑えられることによる濃度消光性の抑制が挙げられる。

【0136】式(2)、(4)、(6)で表される化合物の好ましい具体例を以下に示す。

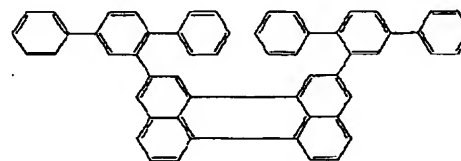
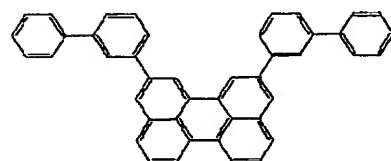
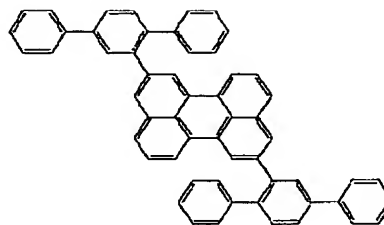
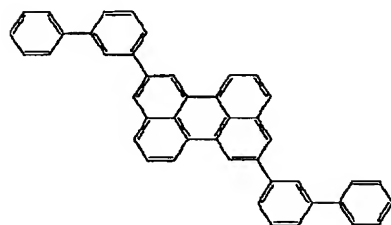
【0137】

【化59】



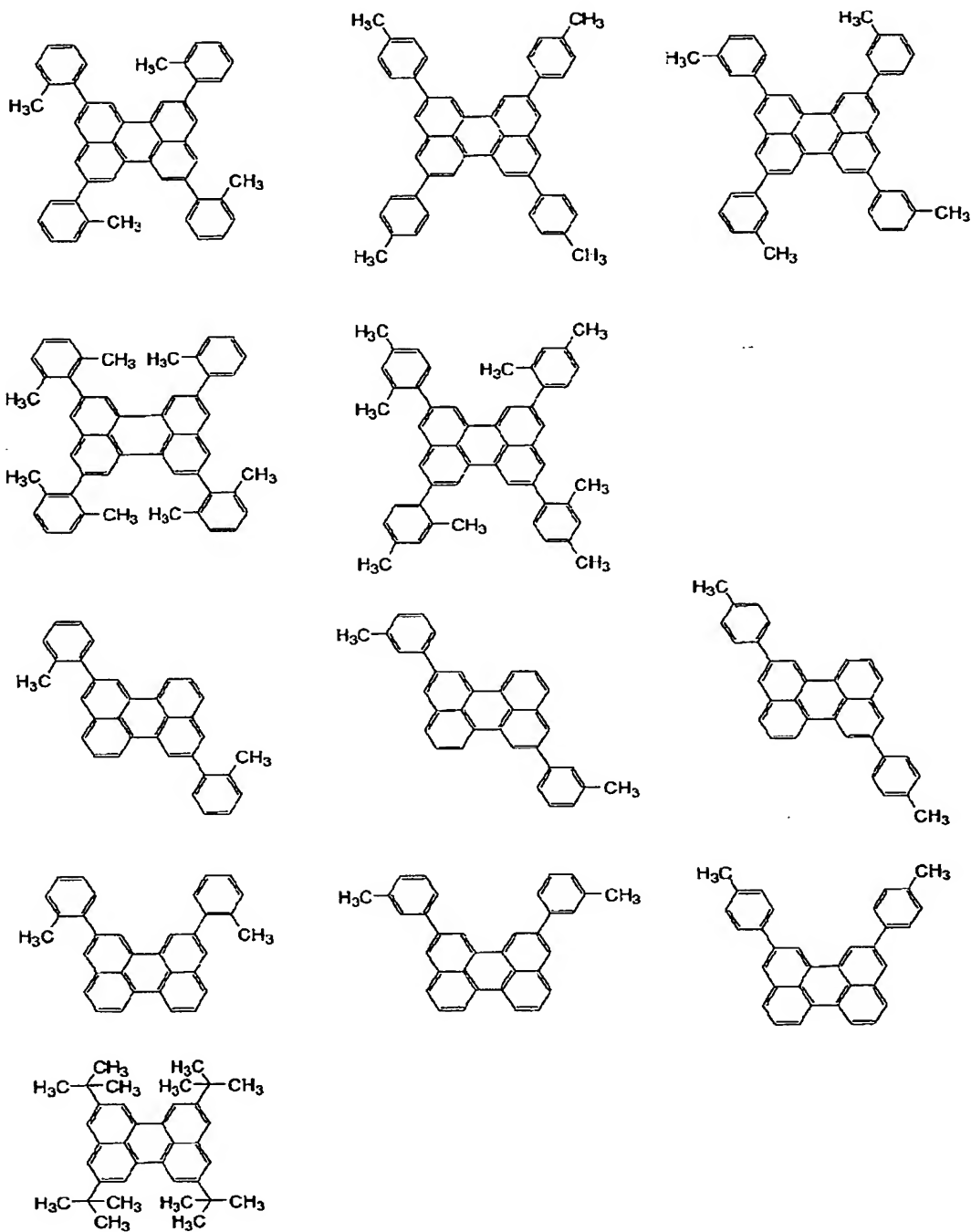
【0138】

【化60】



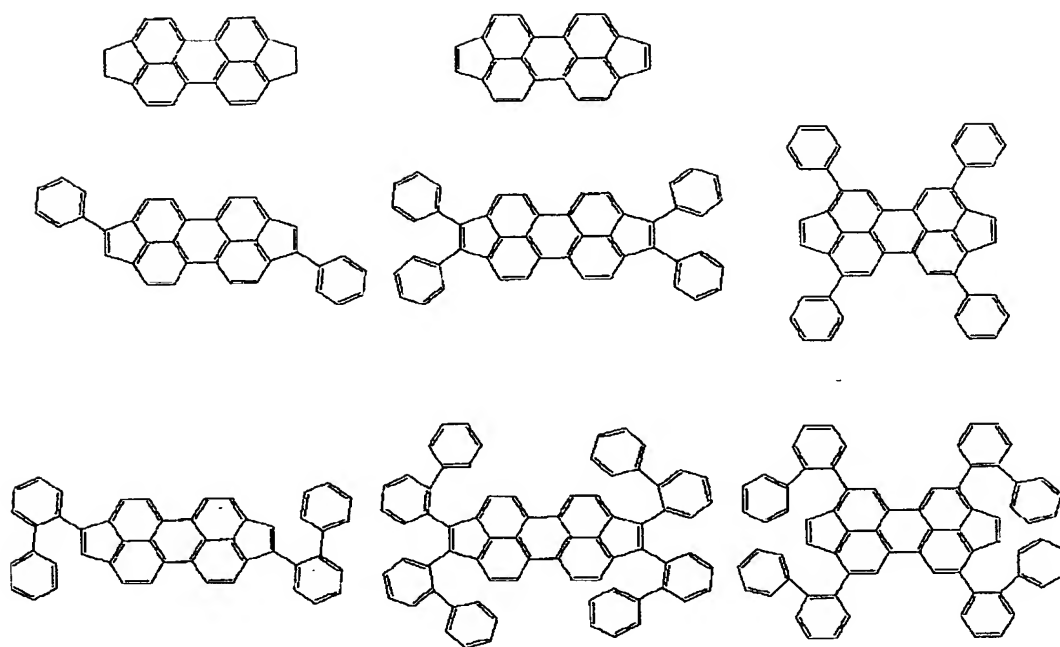
【0139】

【化61】



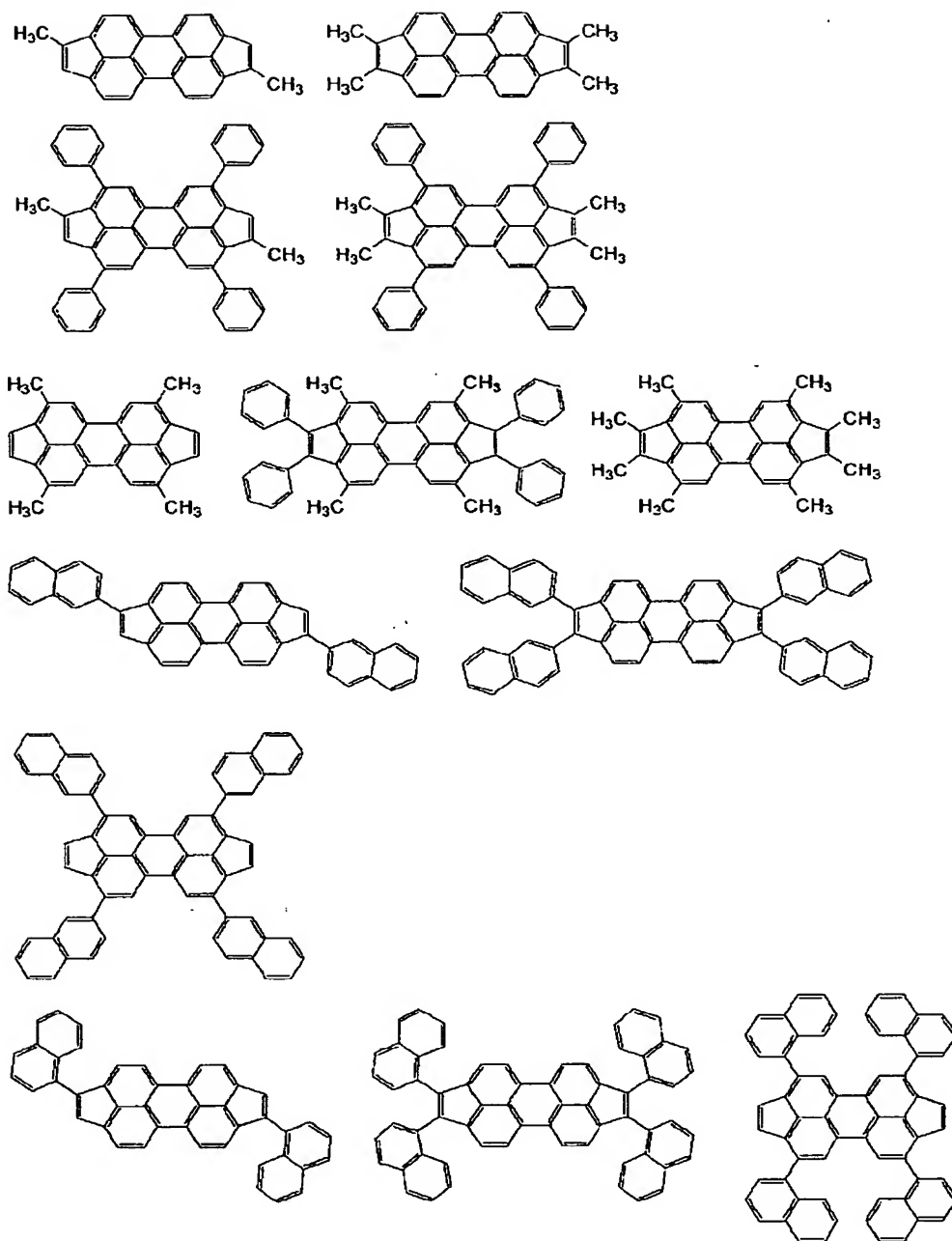
【0140】

【化62】



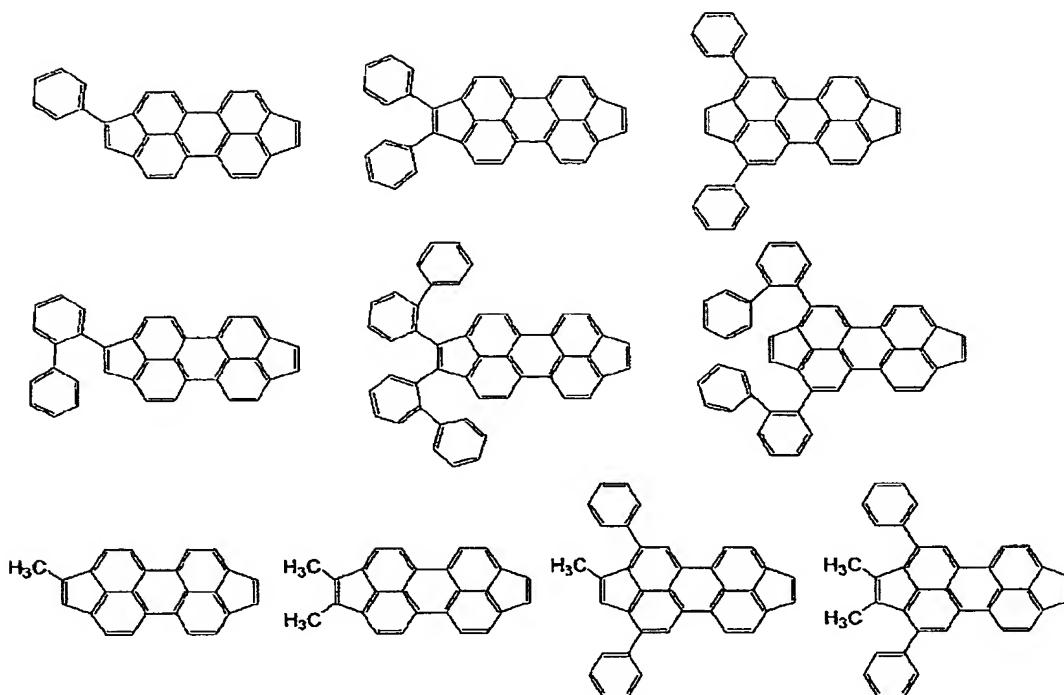
【0141】

【化63】



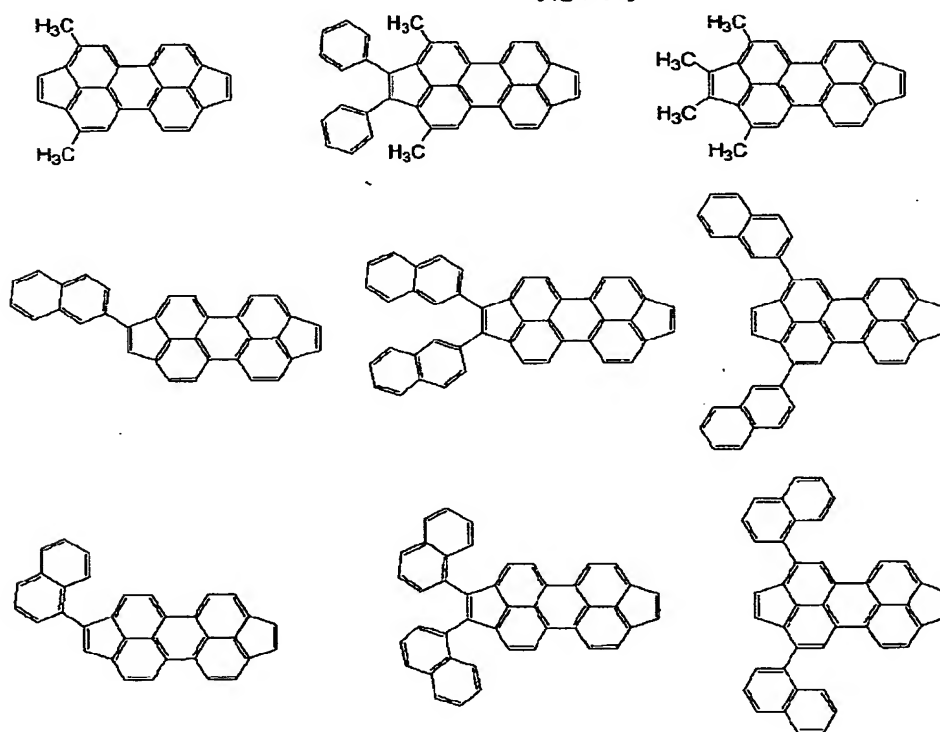
【0142】

【化64】



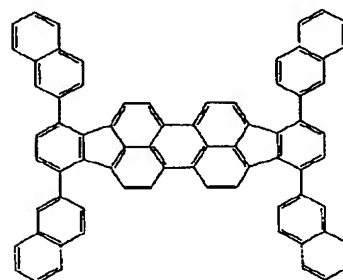
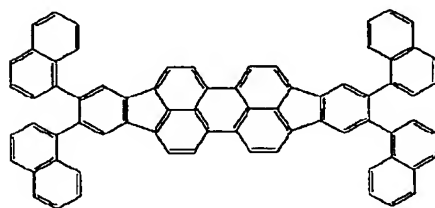
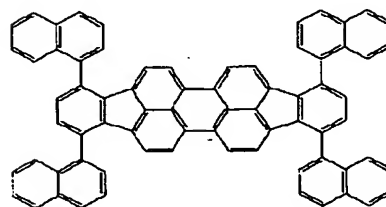
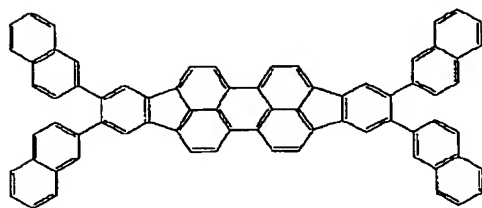
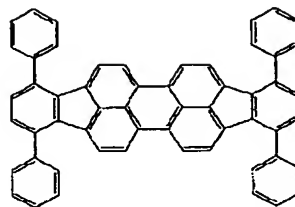
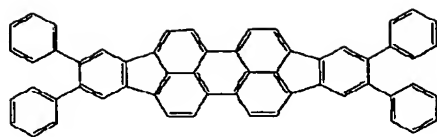
【0143】

【化65】



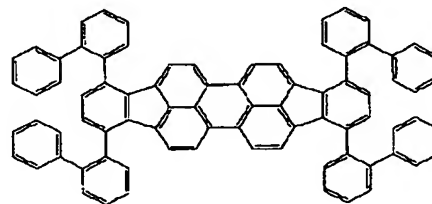
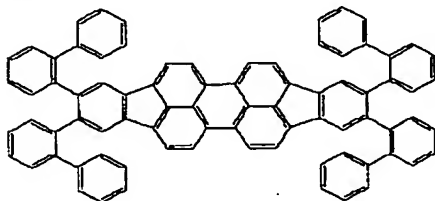
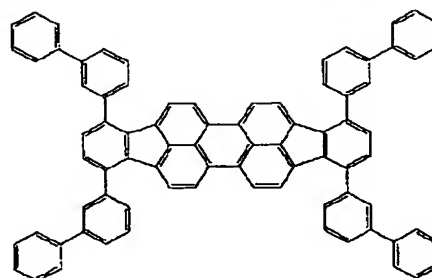
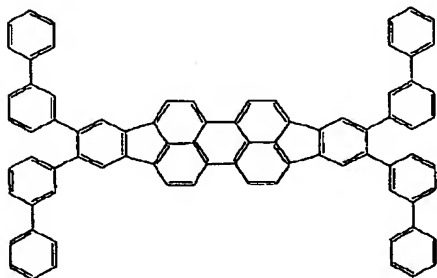
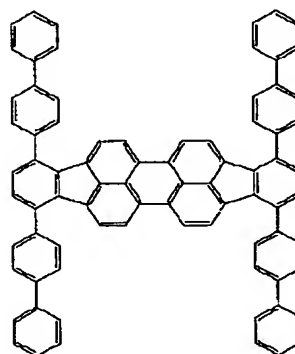
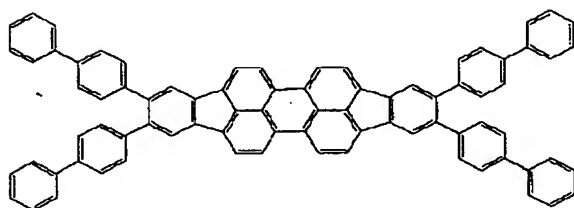
【0144】

【化66】



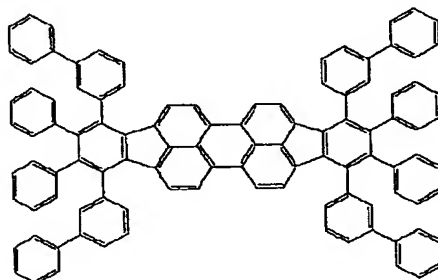
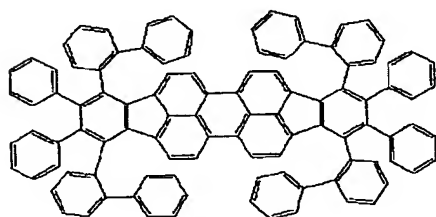
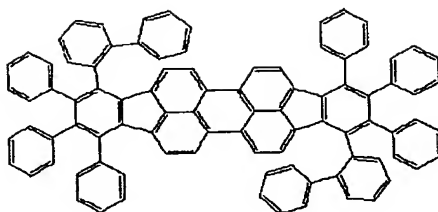
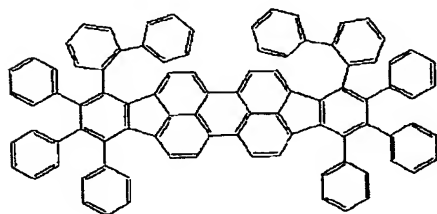
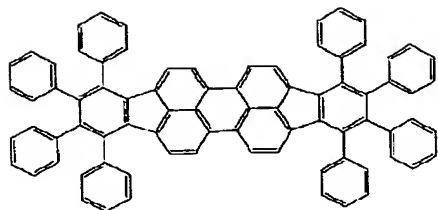
【0145】

【化67】



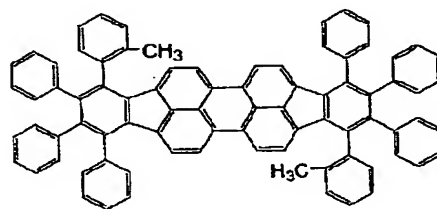
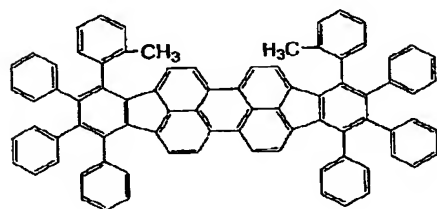
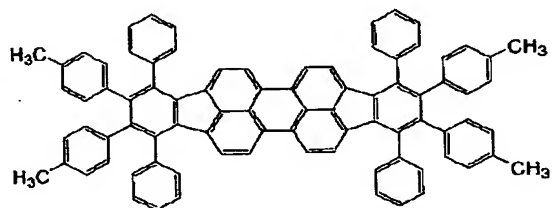
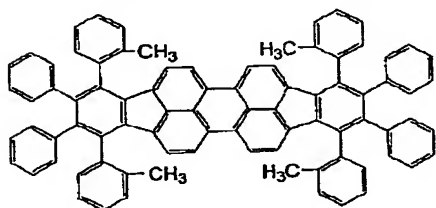
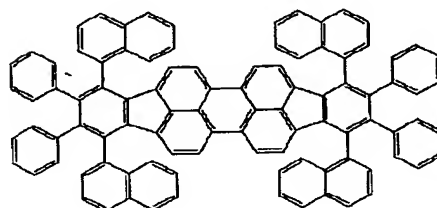
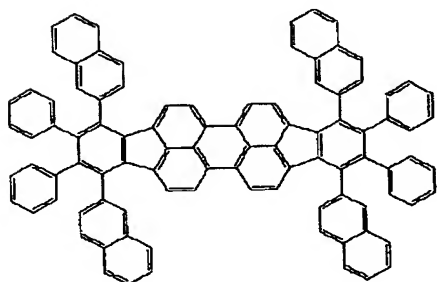
【0146】

【化68】



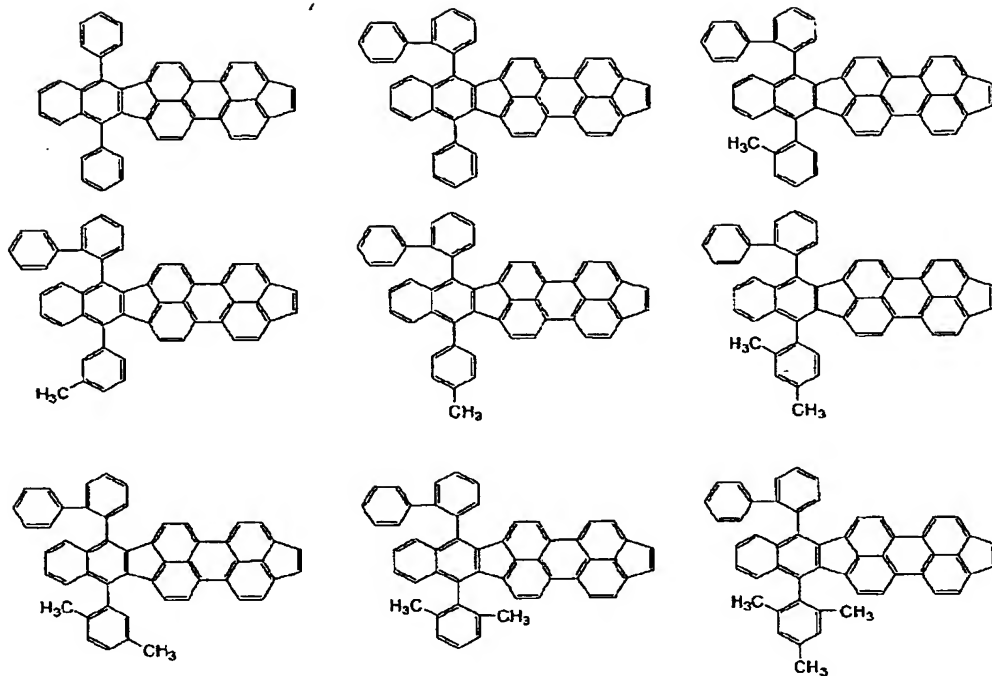
【0147】

【化69】



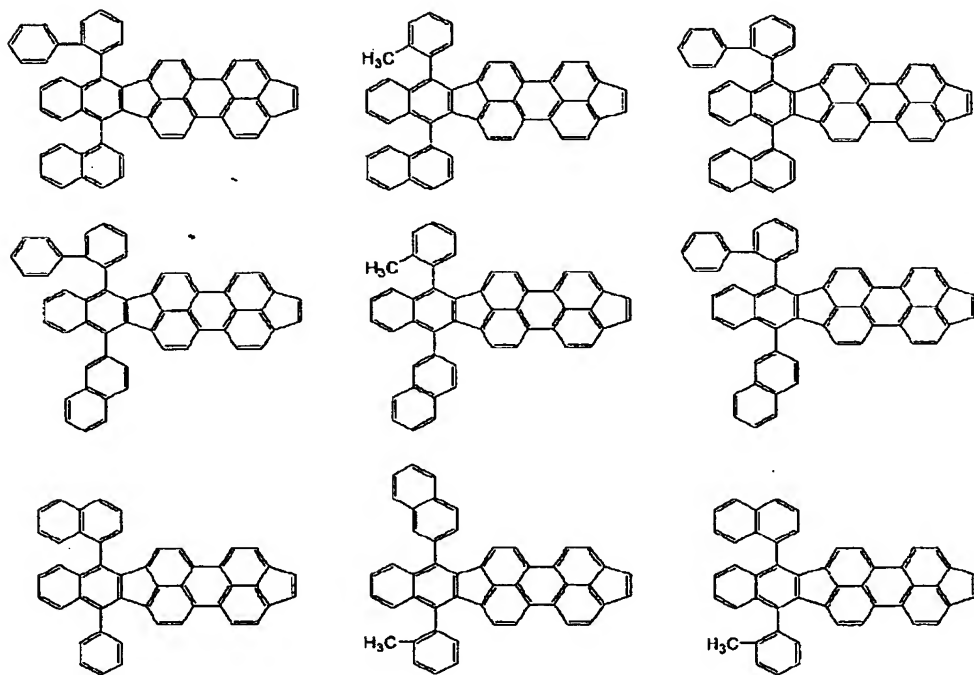
【0148】

【化70】



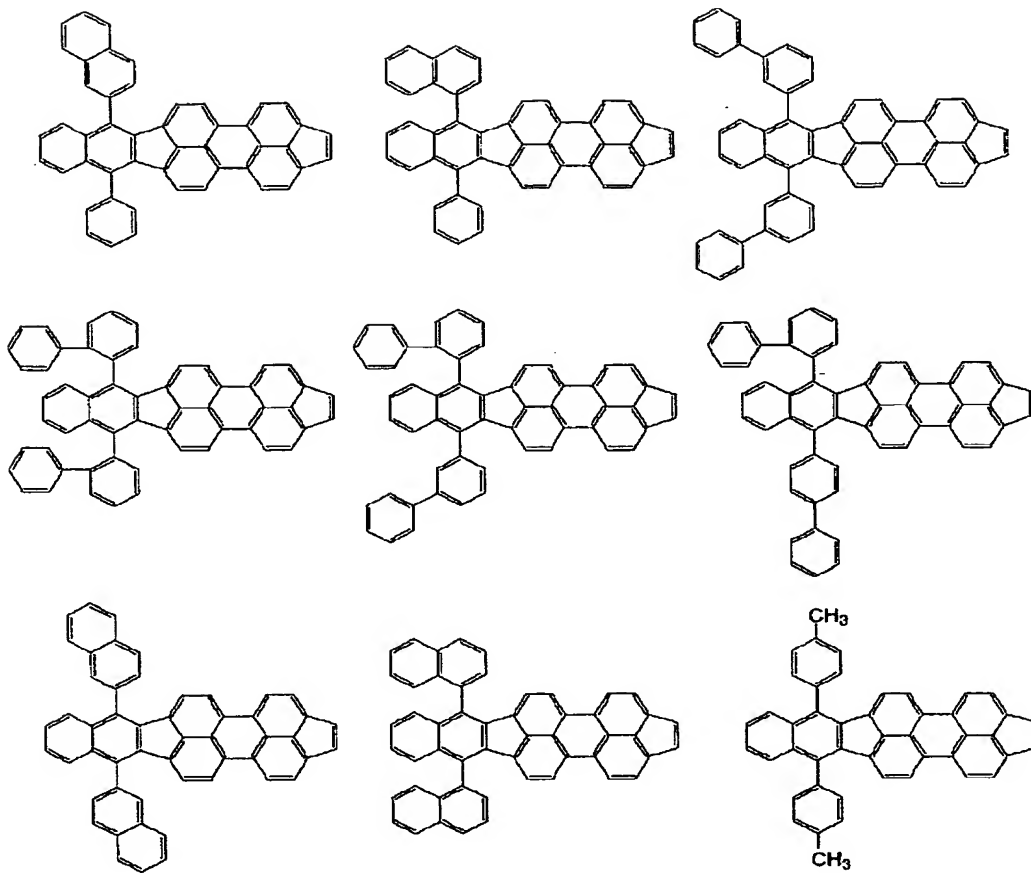
【0149】

【化71】



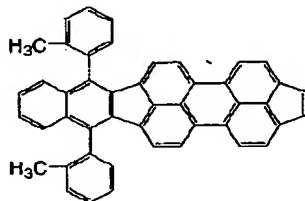
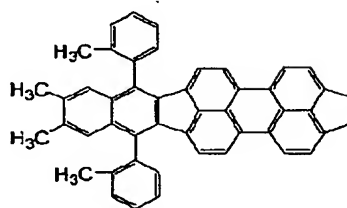
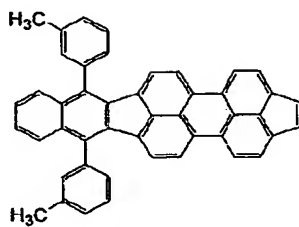
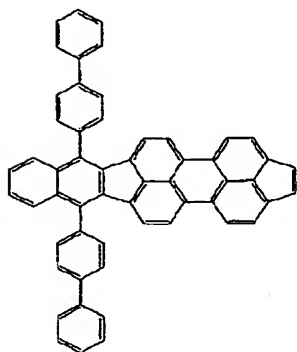
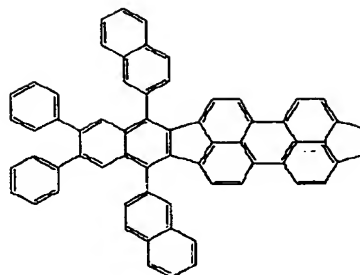
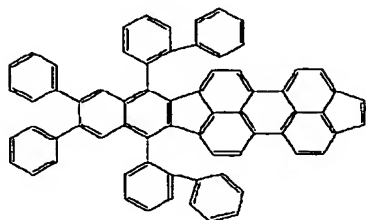
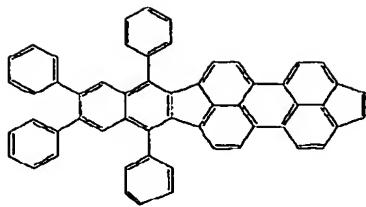
【0150】

【化72】



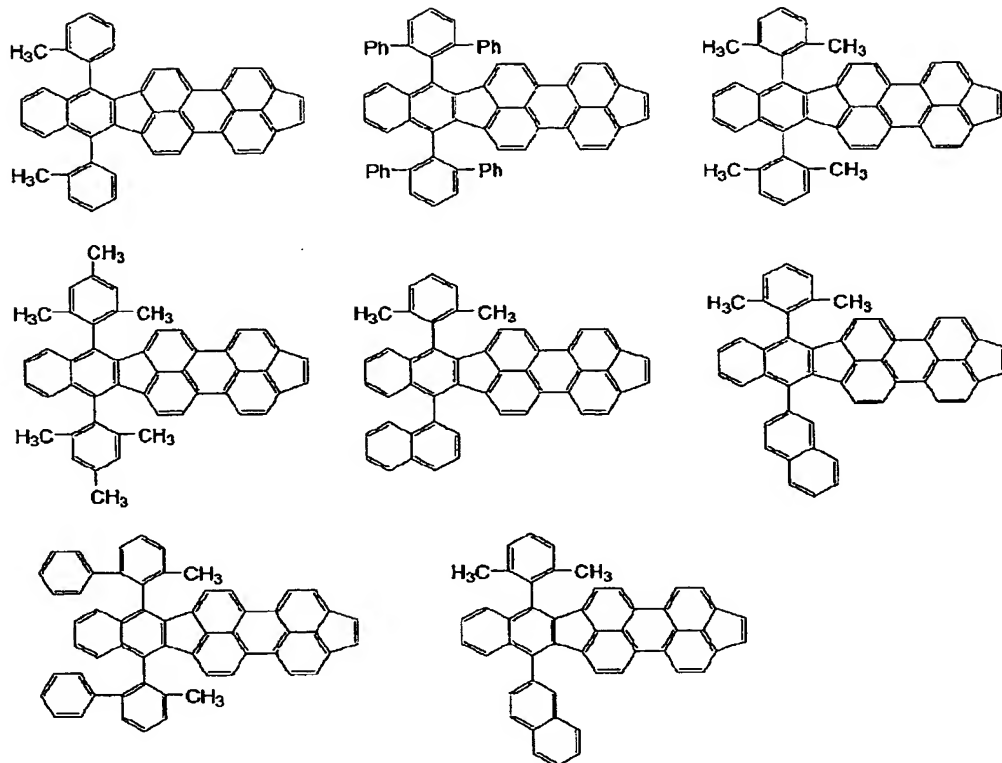
【0151】

【化73】

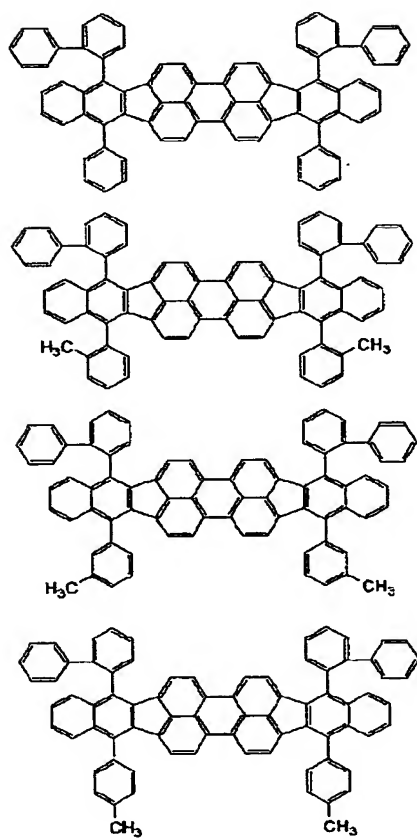


【0152】

【化74】

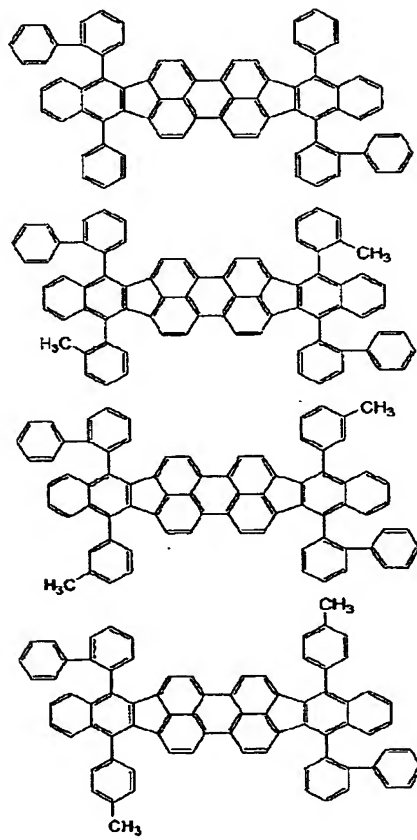


【0153】

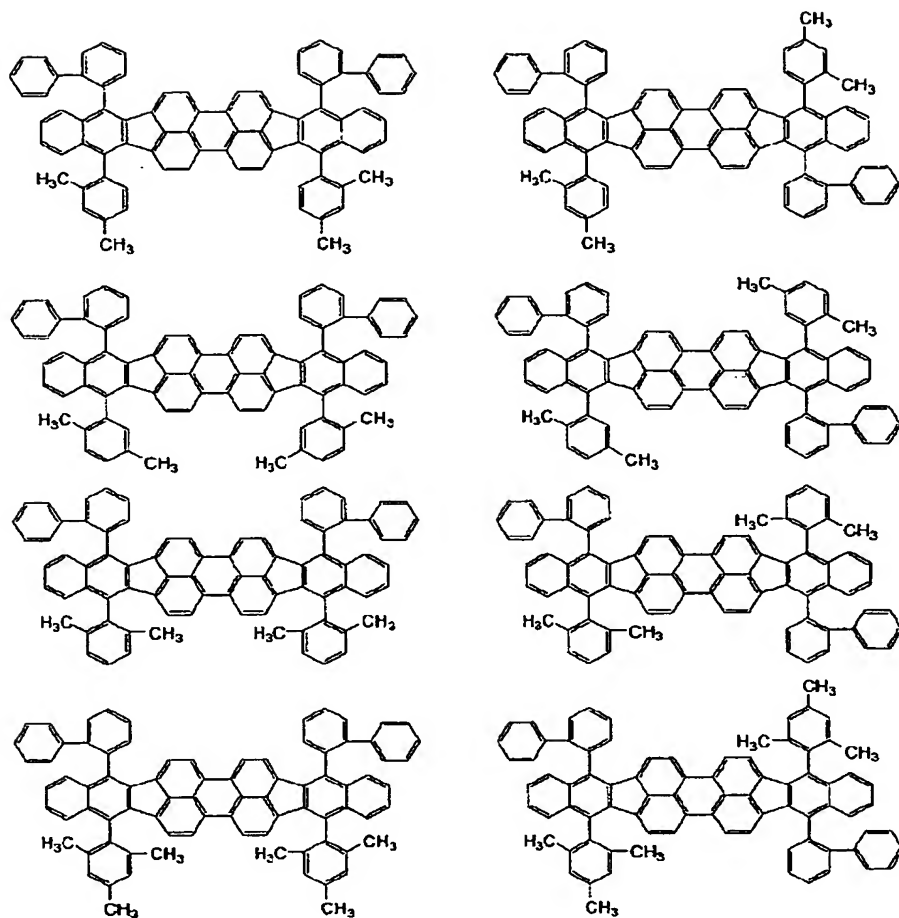


【0154】

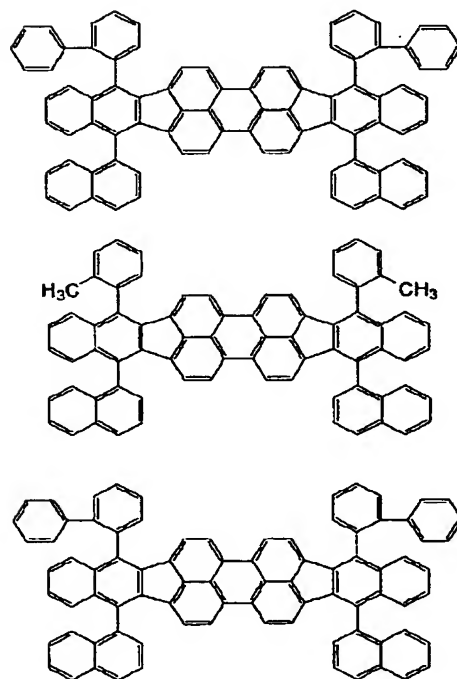
【化75】



【化76】

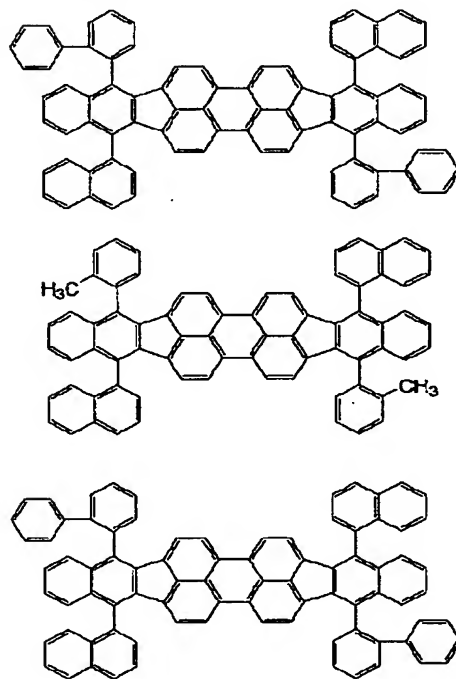


【0155】

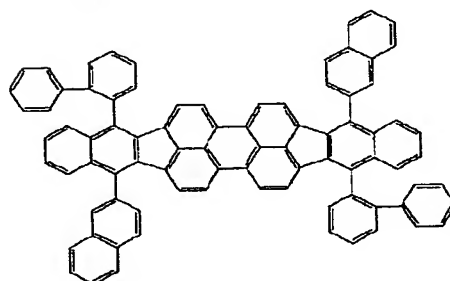
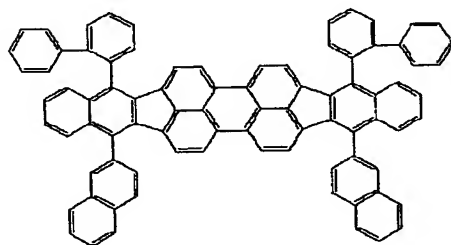
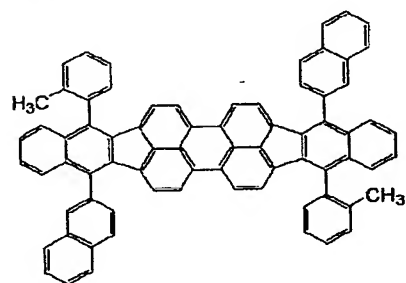
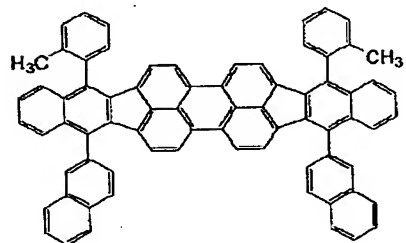
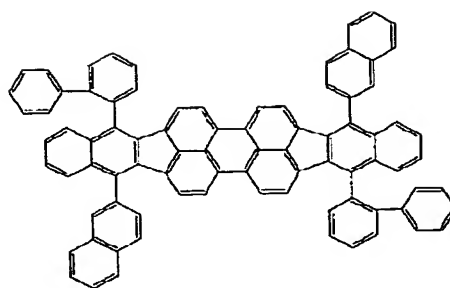
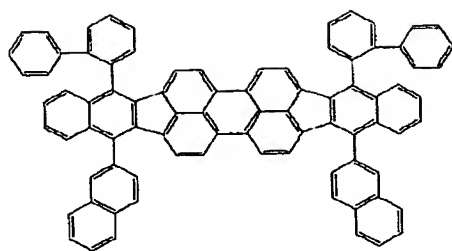


【0156】

【化77】

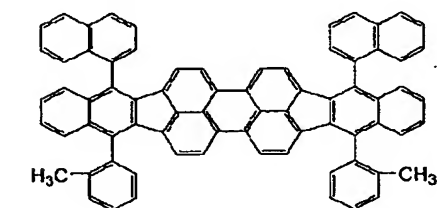
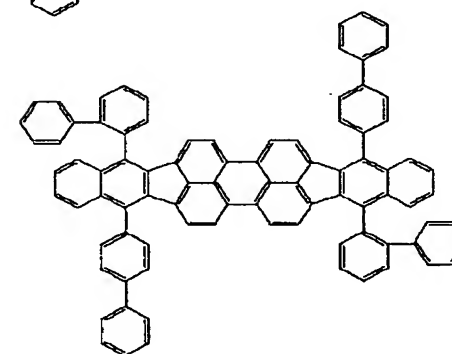
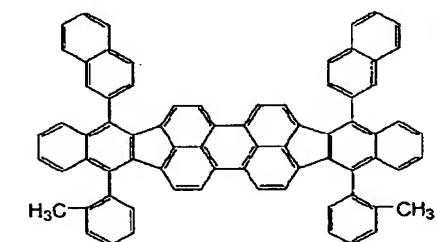
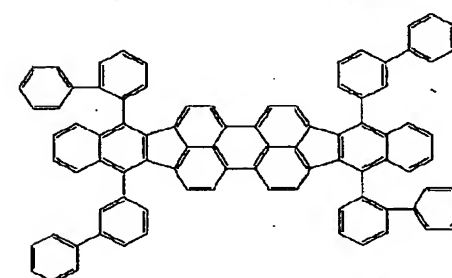
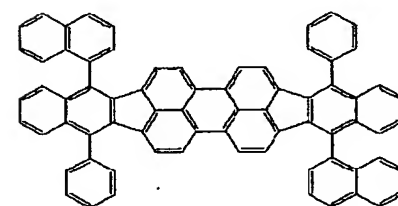
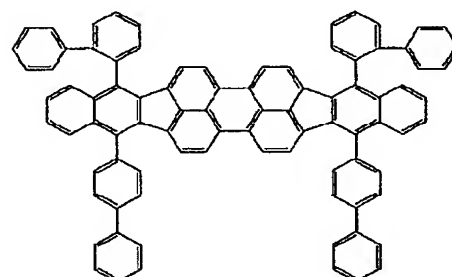
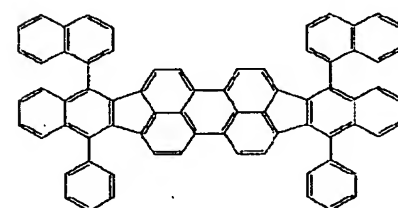
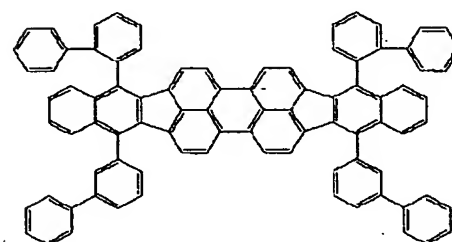
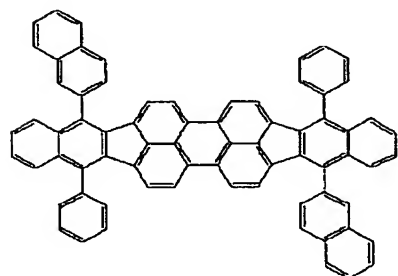
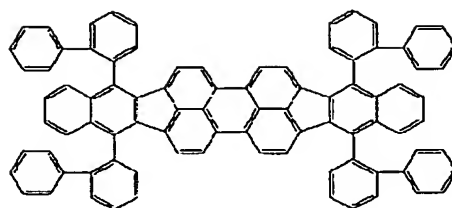
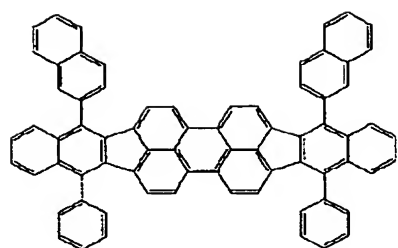


【化78】



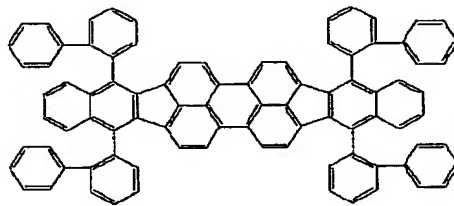
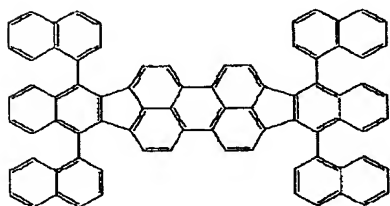
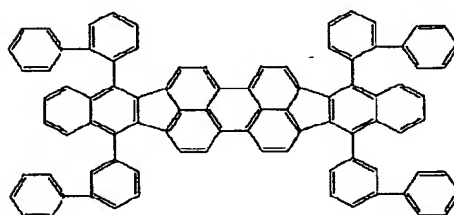
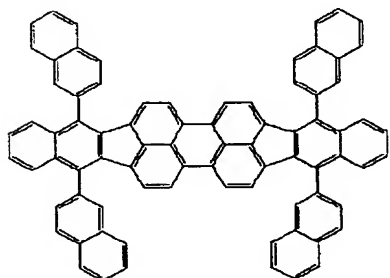
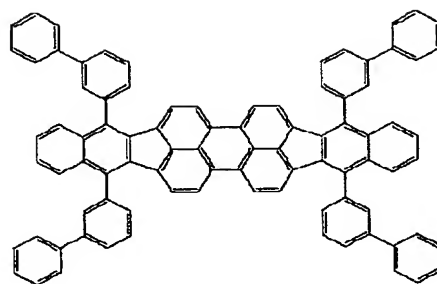
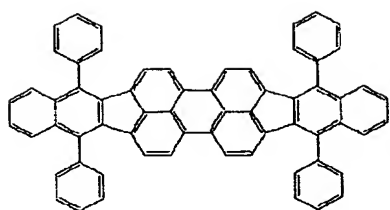
【0157】

【化79】



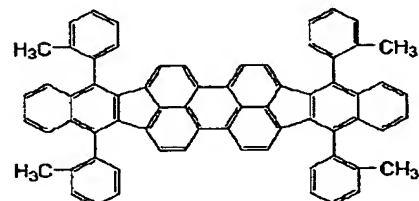
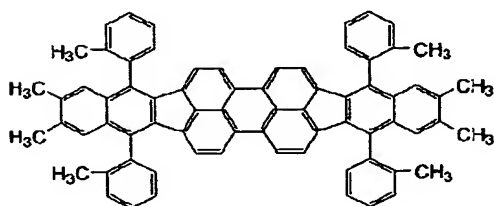
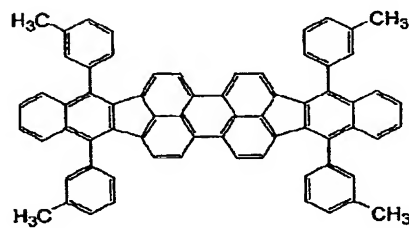
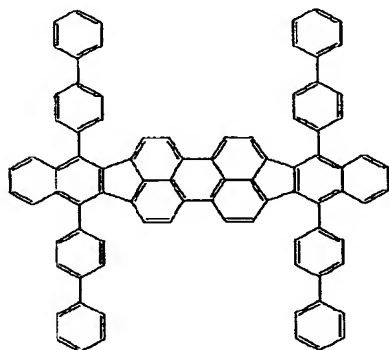
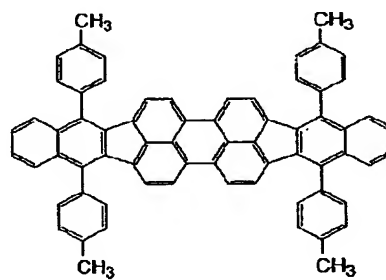
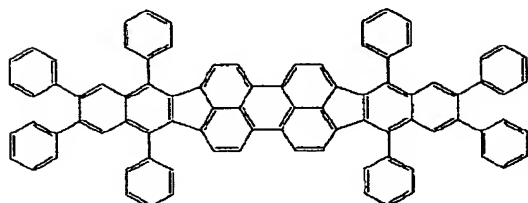
【0158】

【化80】



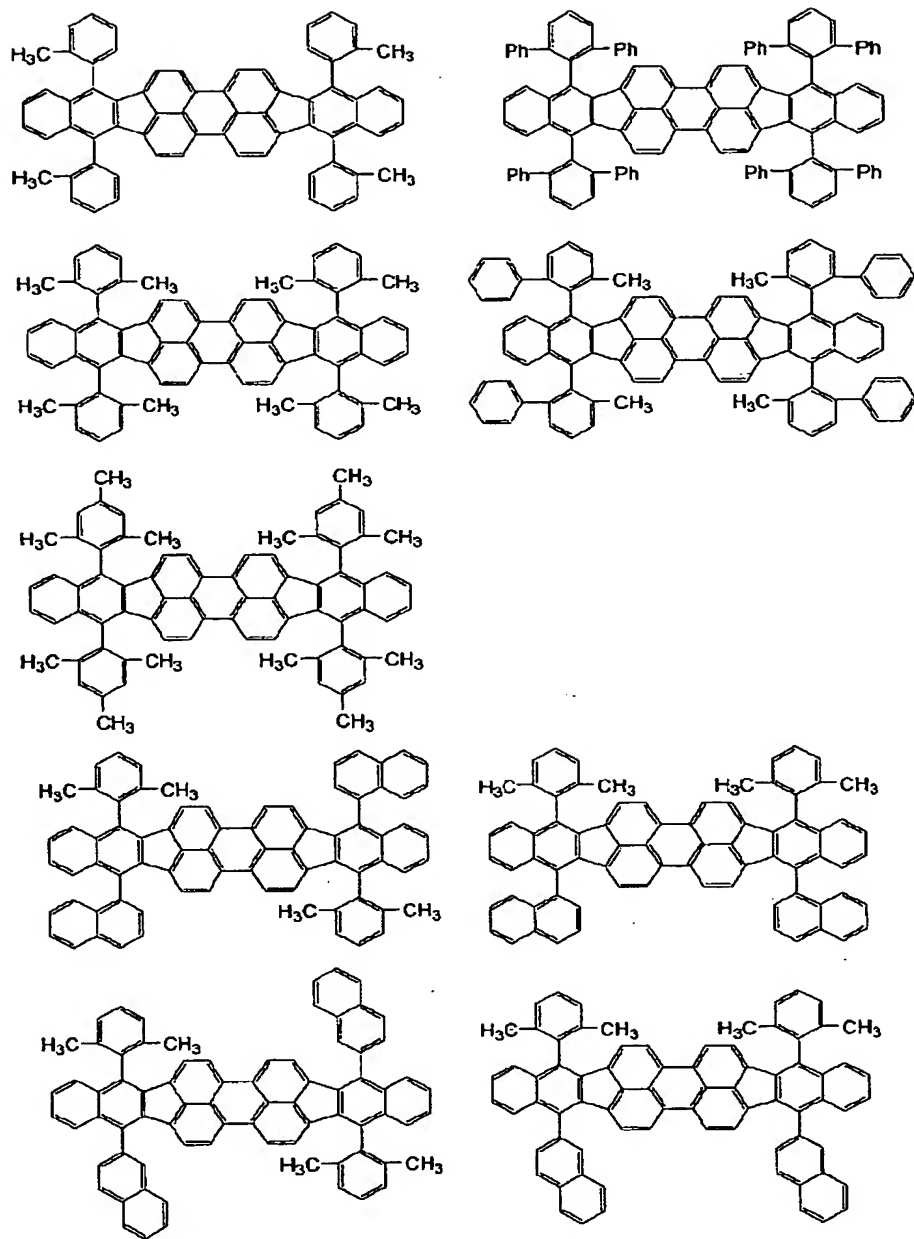
【0159】

【化81】



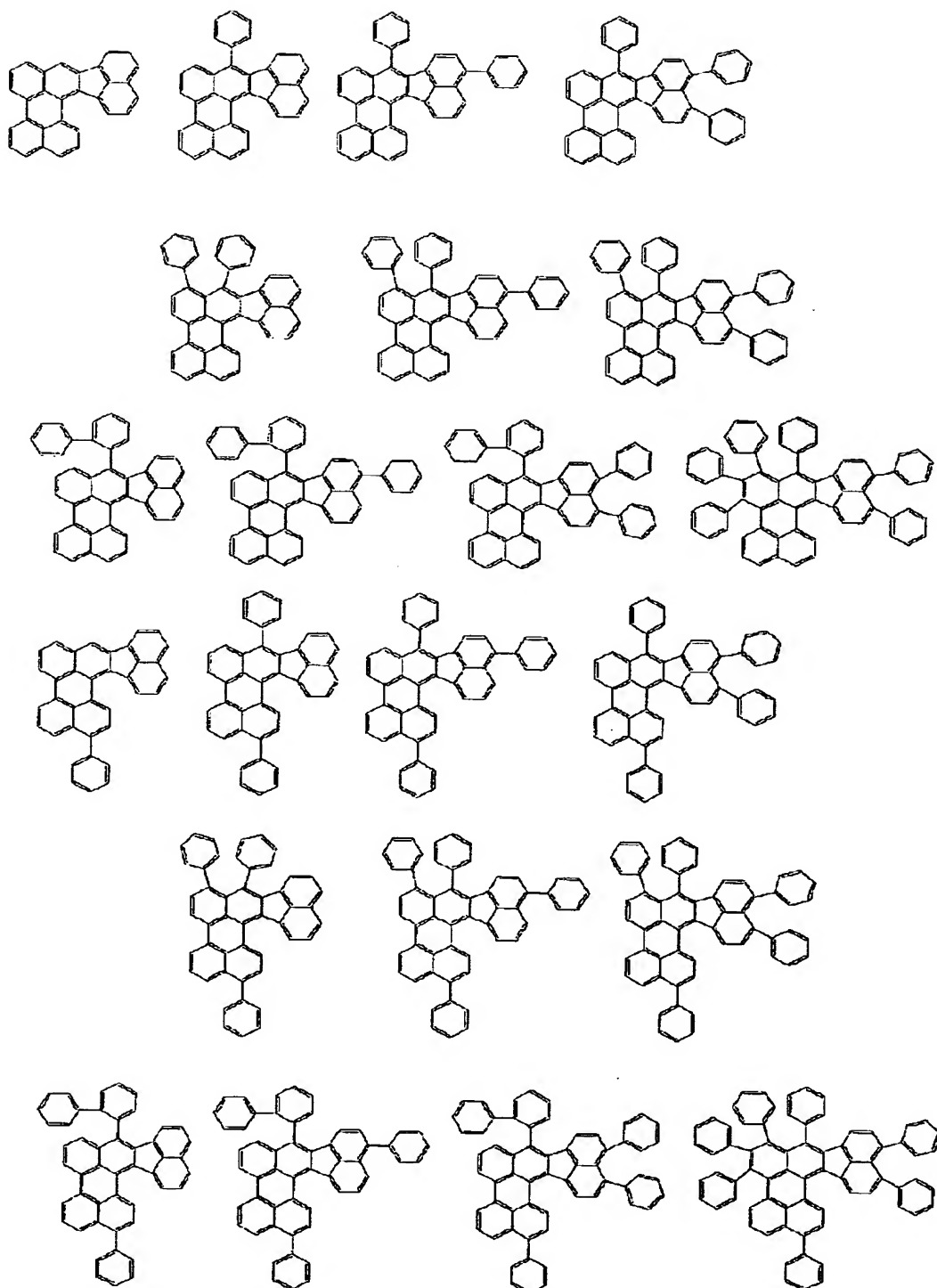
【0160】

【化82】



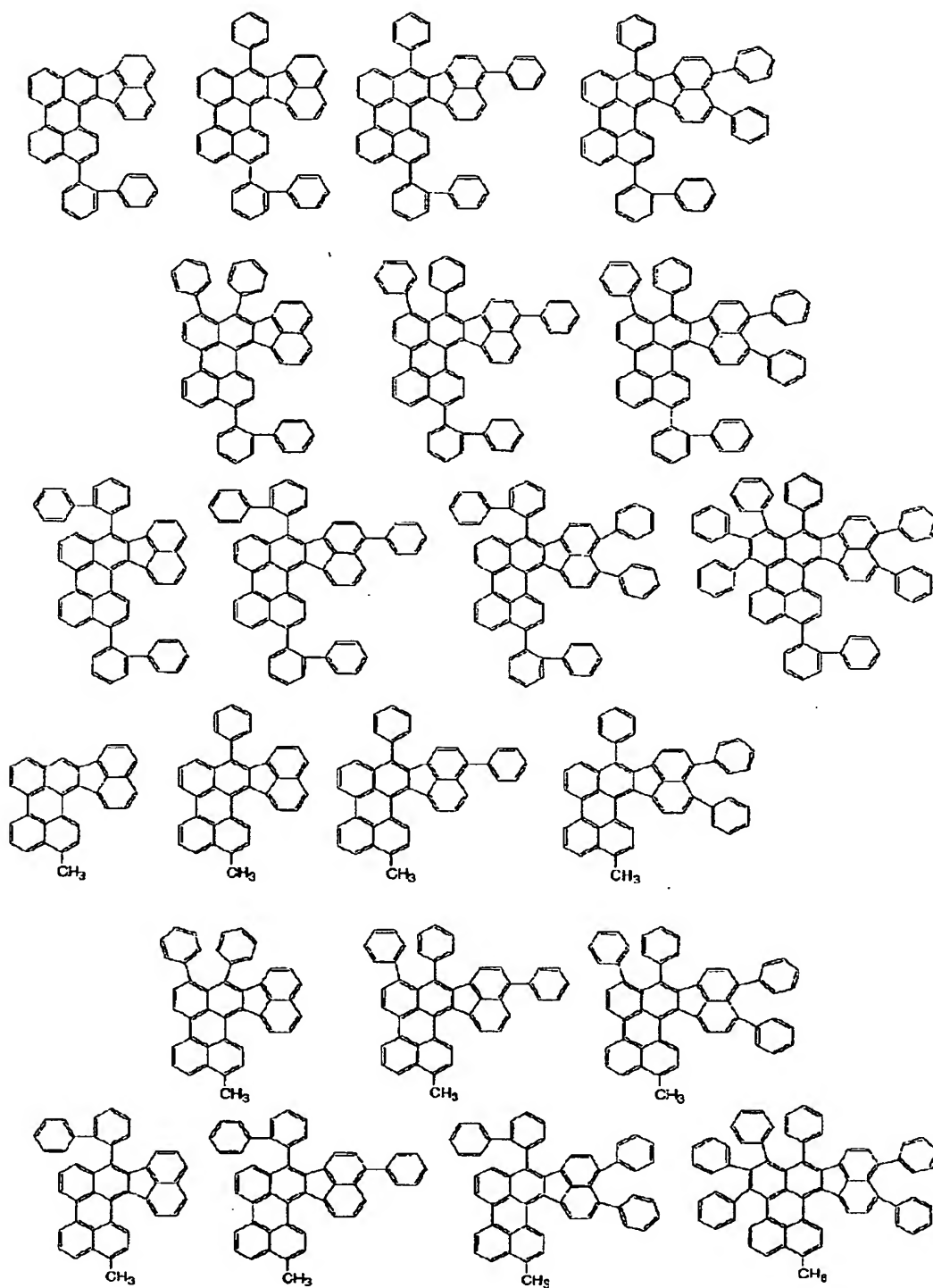
【0161】

【化83】



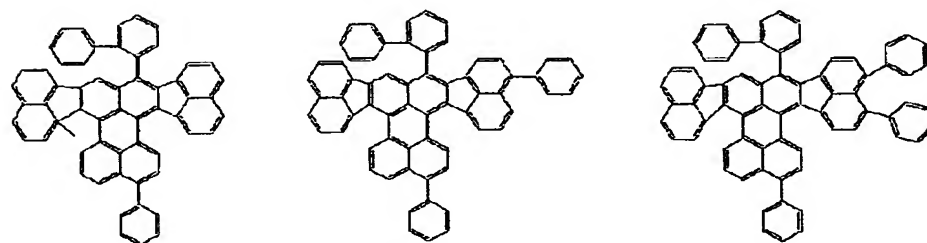
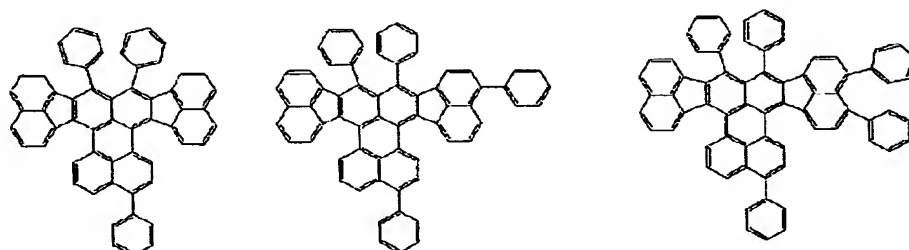
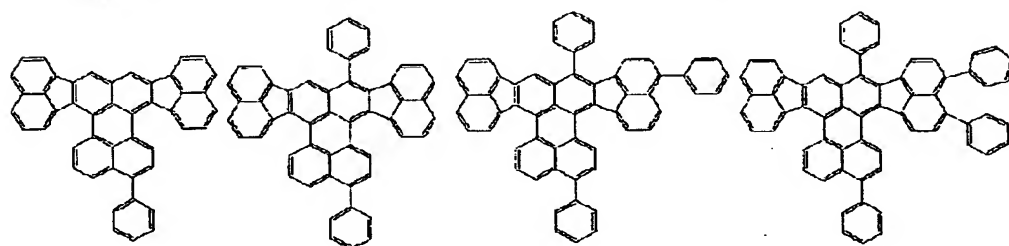
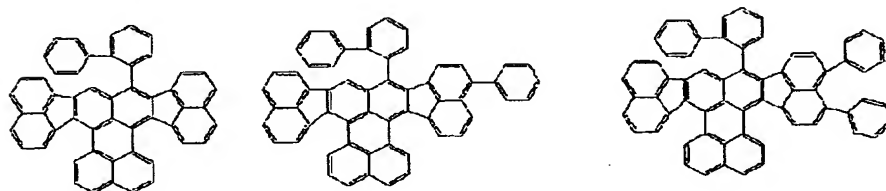
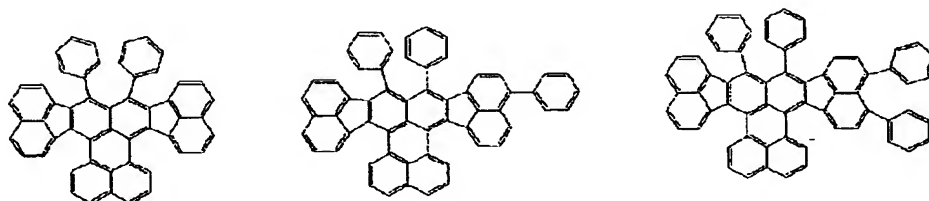
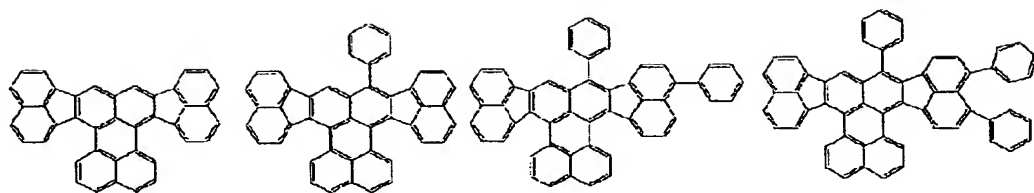
【0162】

【化84】



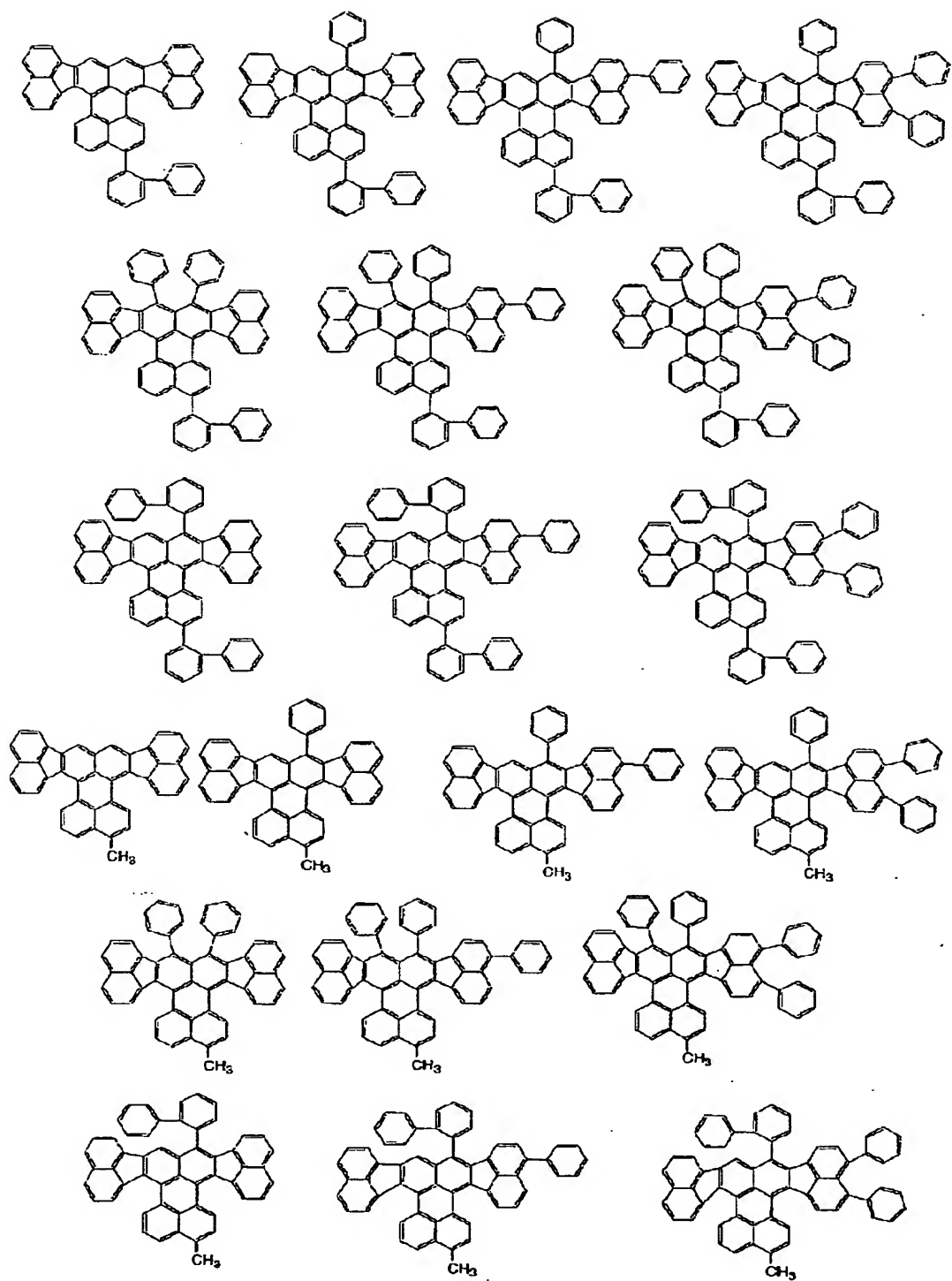
【0163】

【化85】



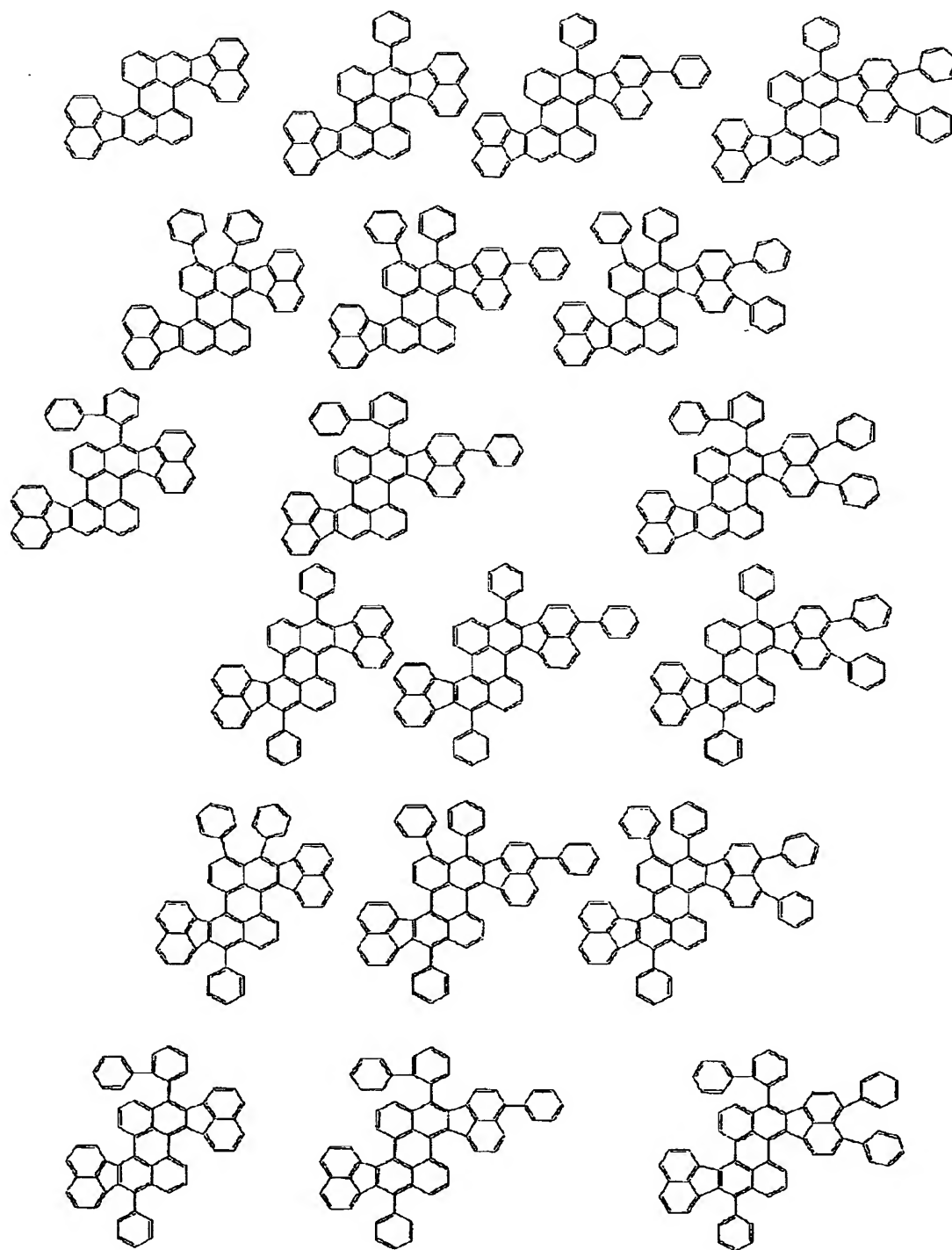
【0164】

【化86】



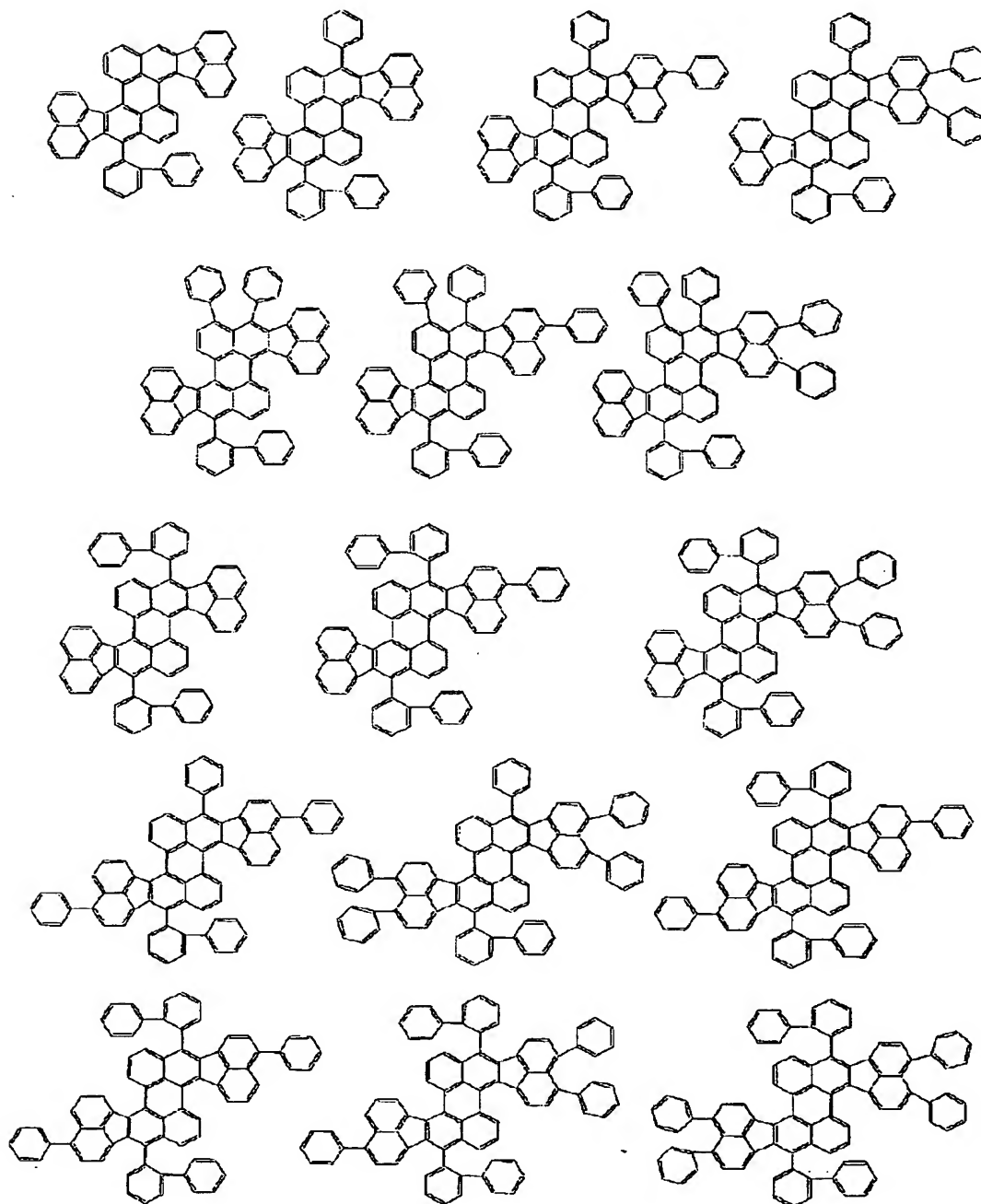
【0165】

【化87】



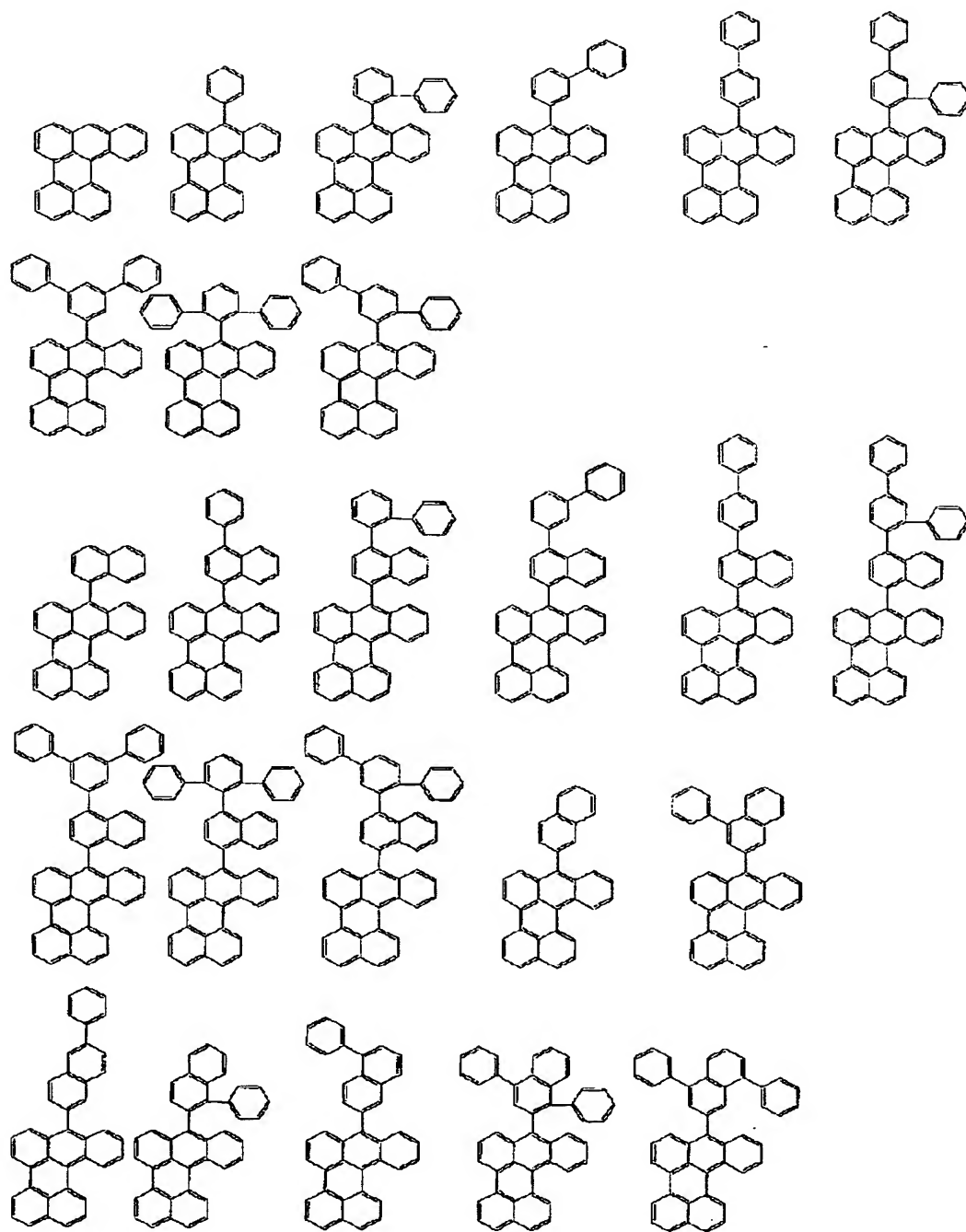
【0166】

【化88】



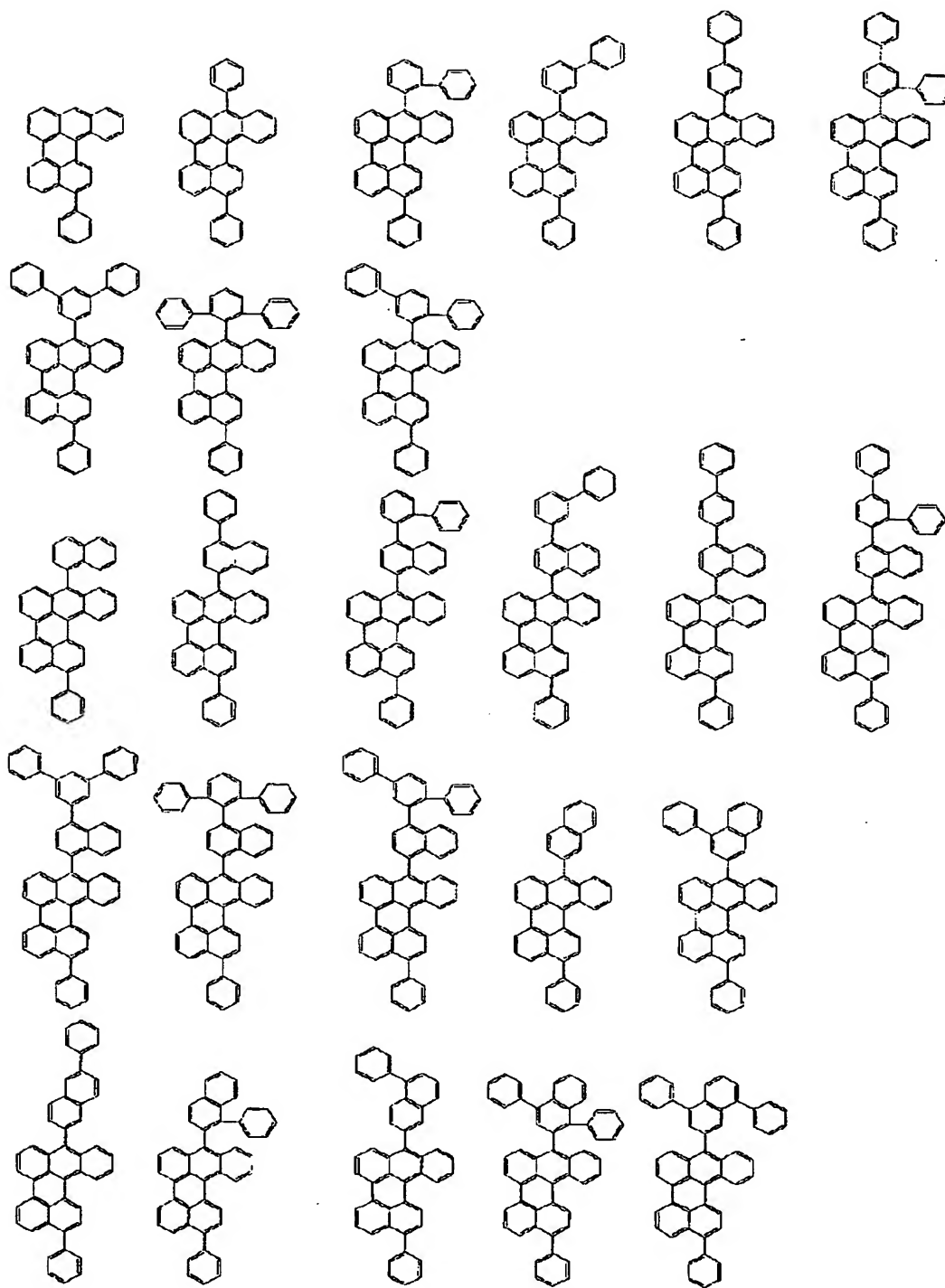
【0167】

【化89】



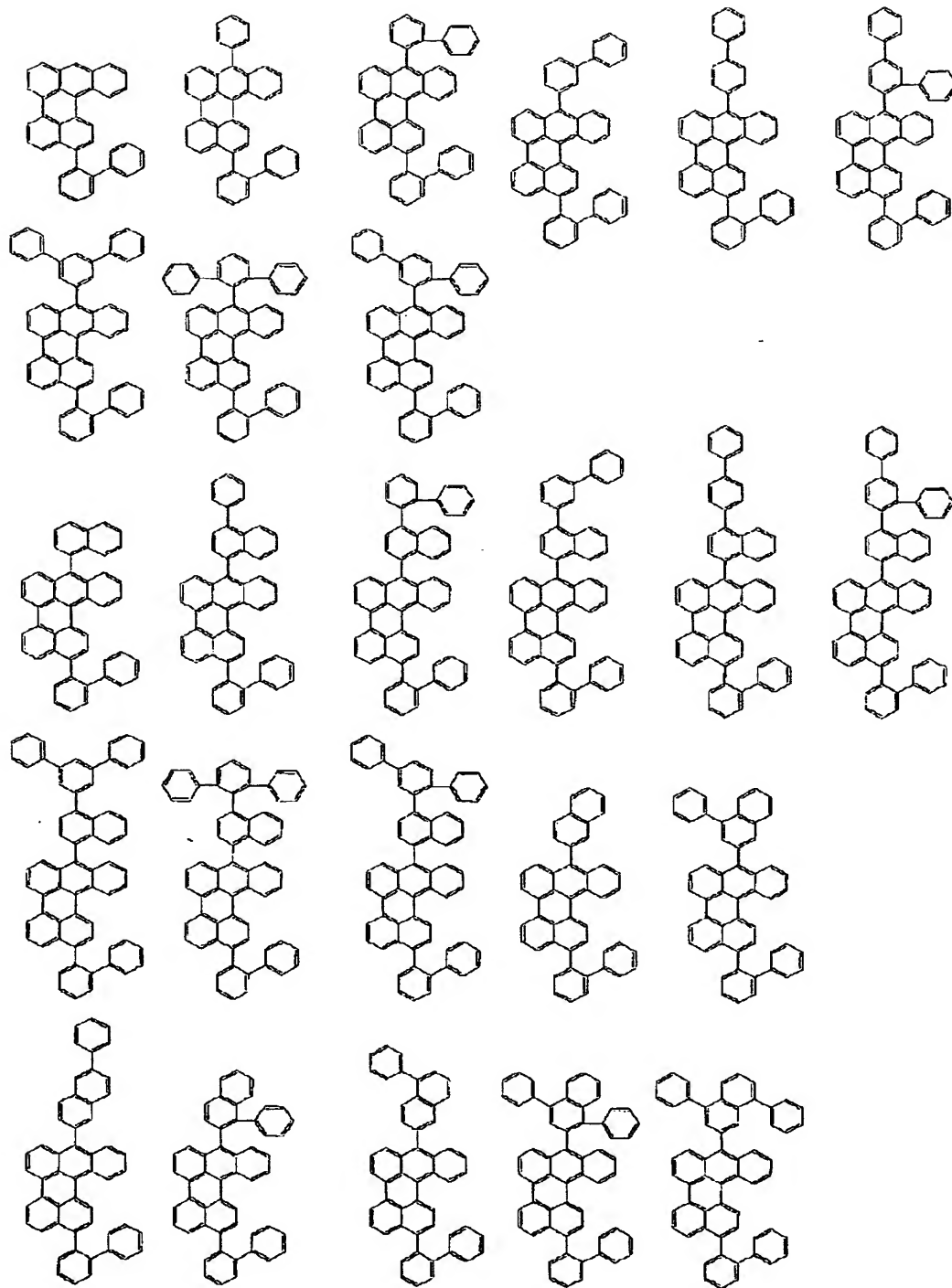
【0168】

【化90】



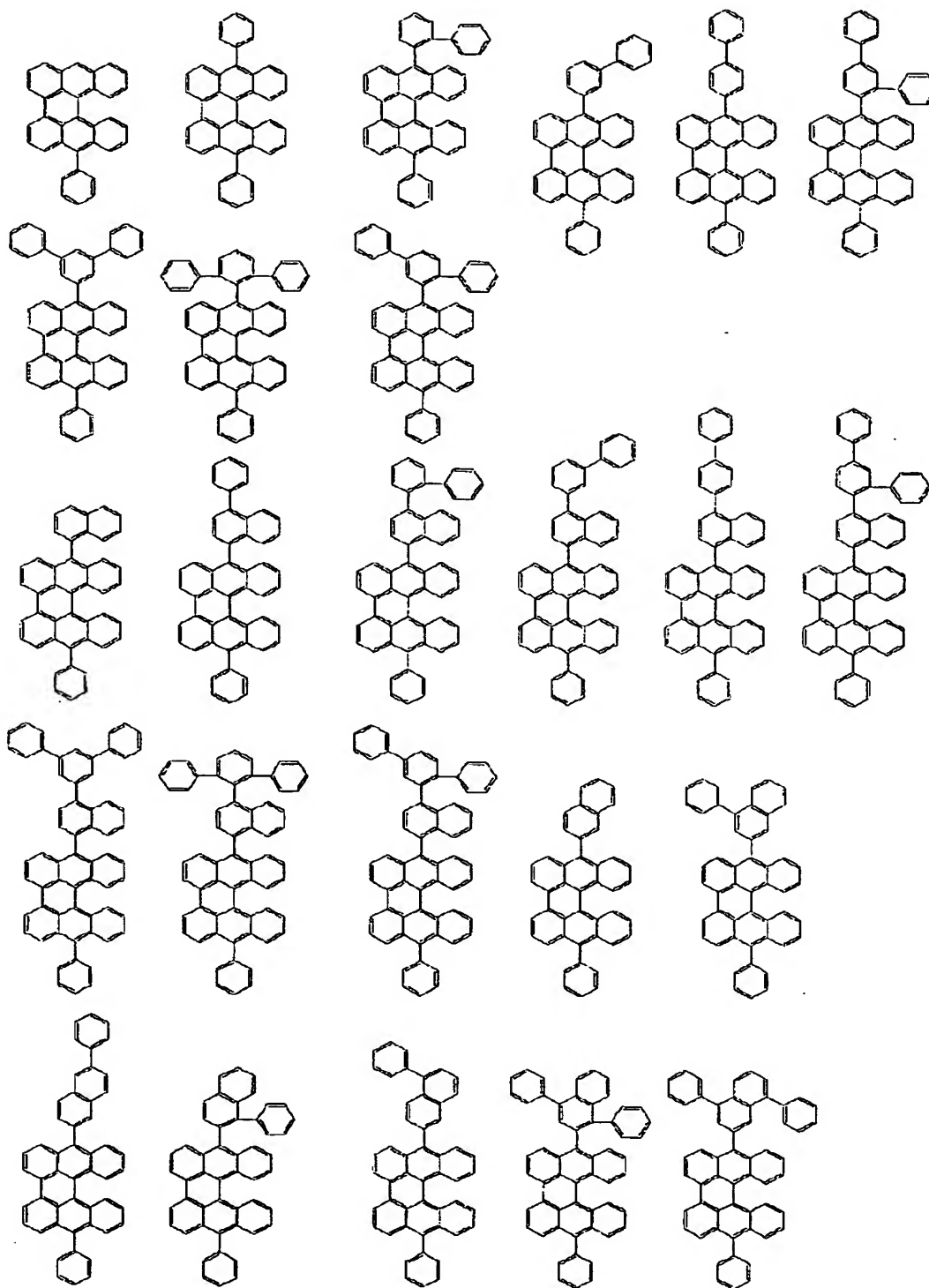
【0169】

【化91】



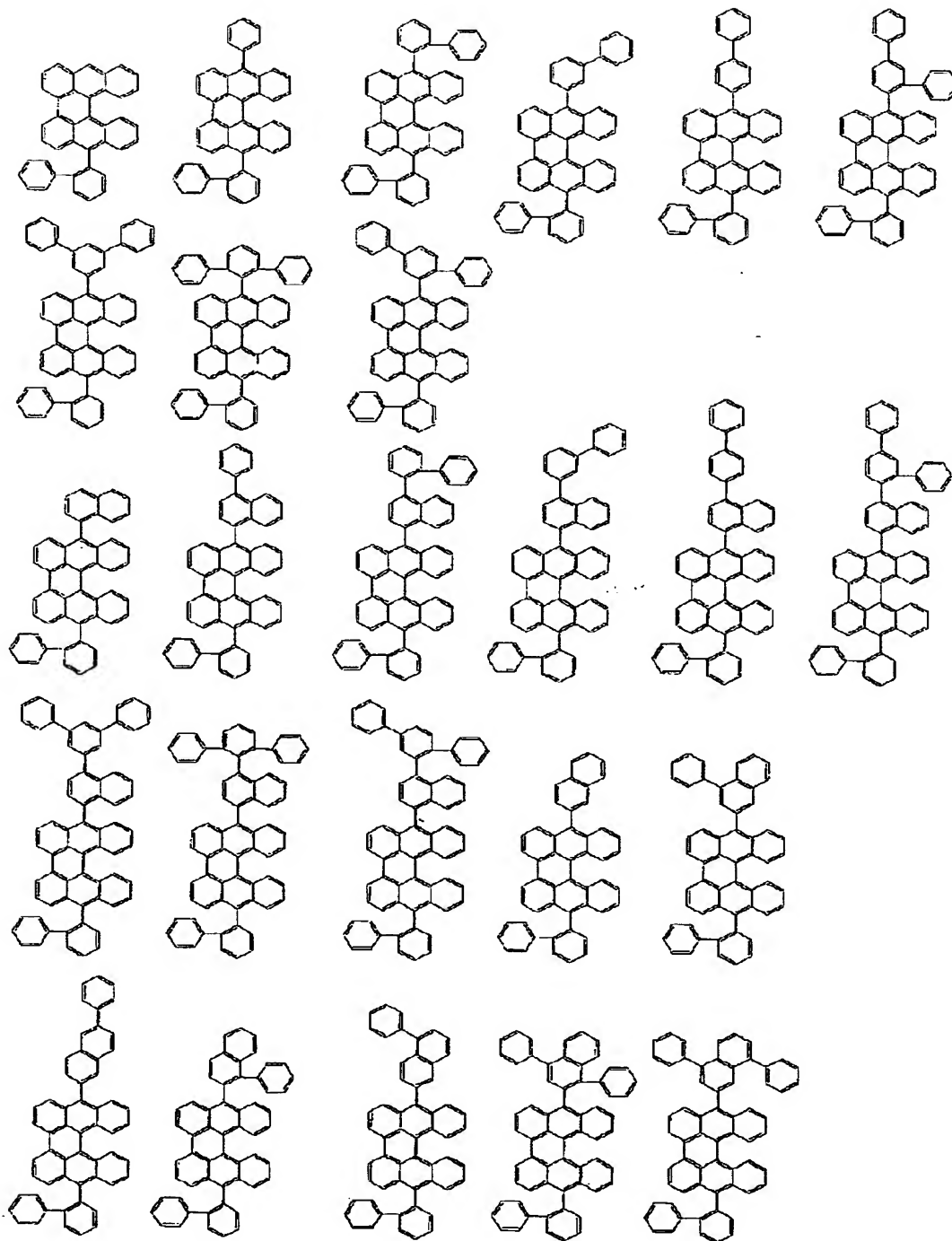
【0170】

【化92】



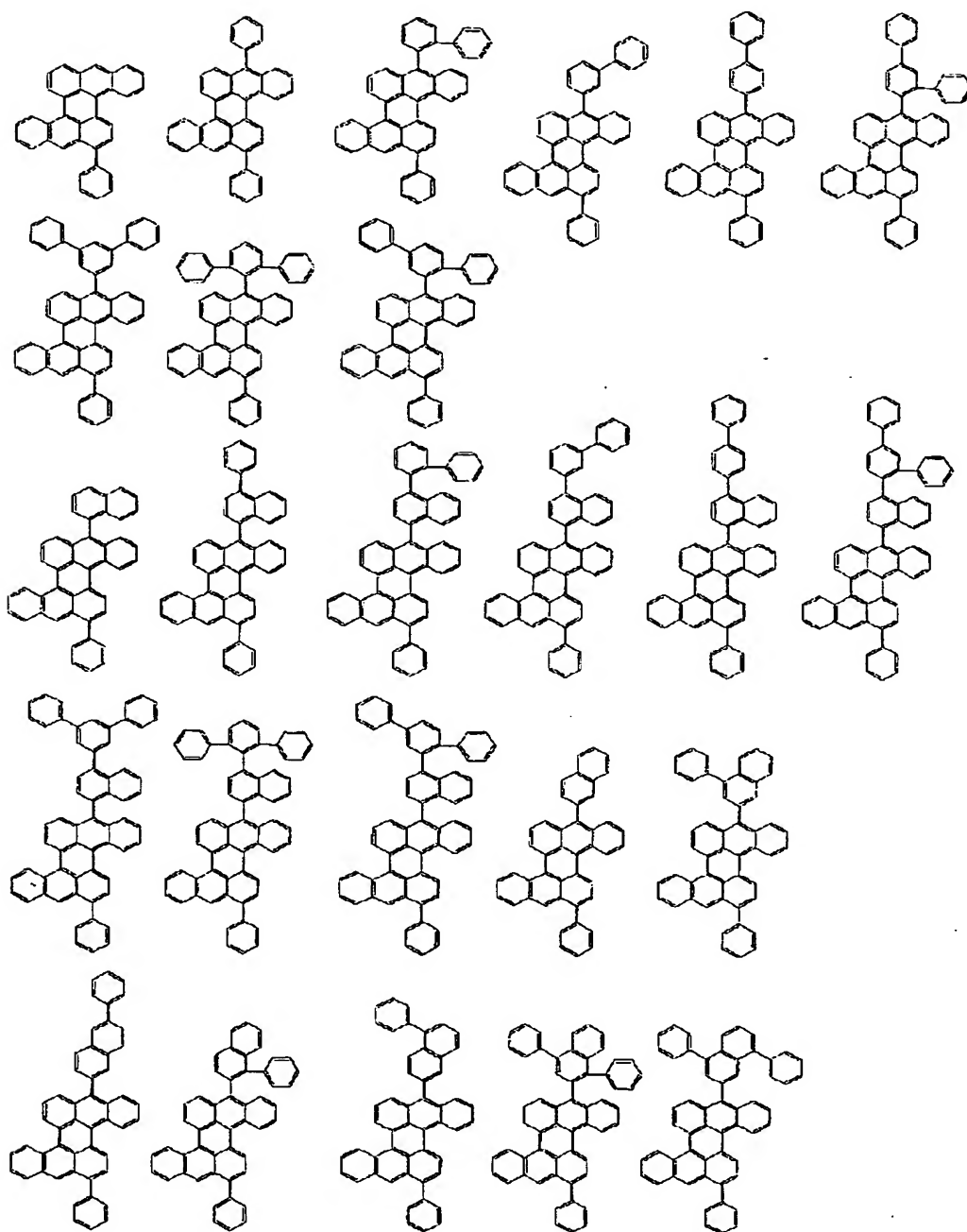
[0171]

[化93]



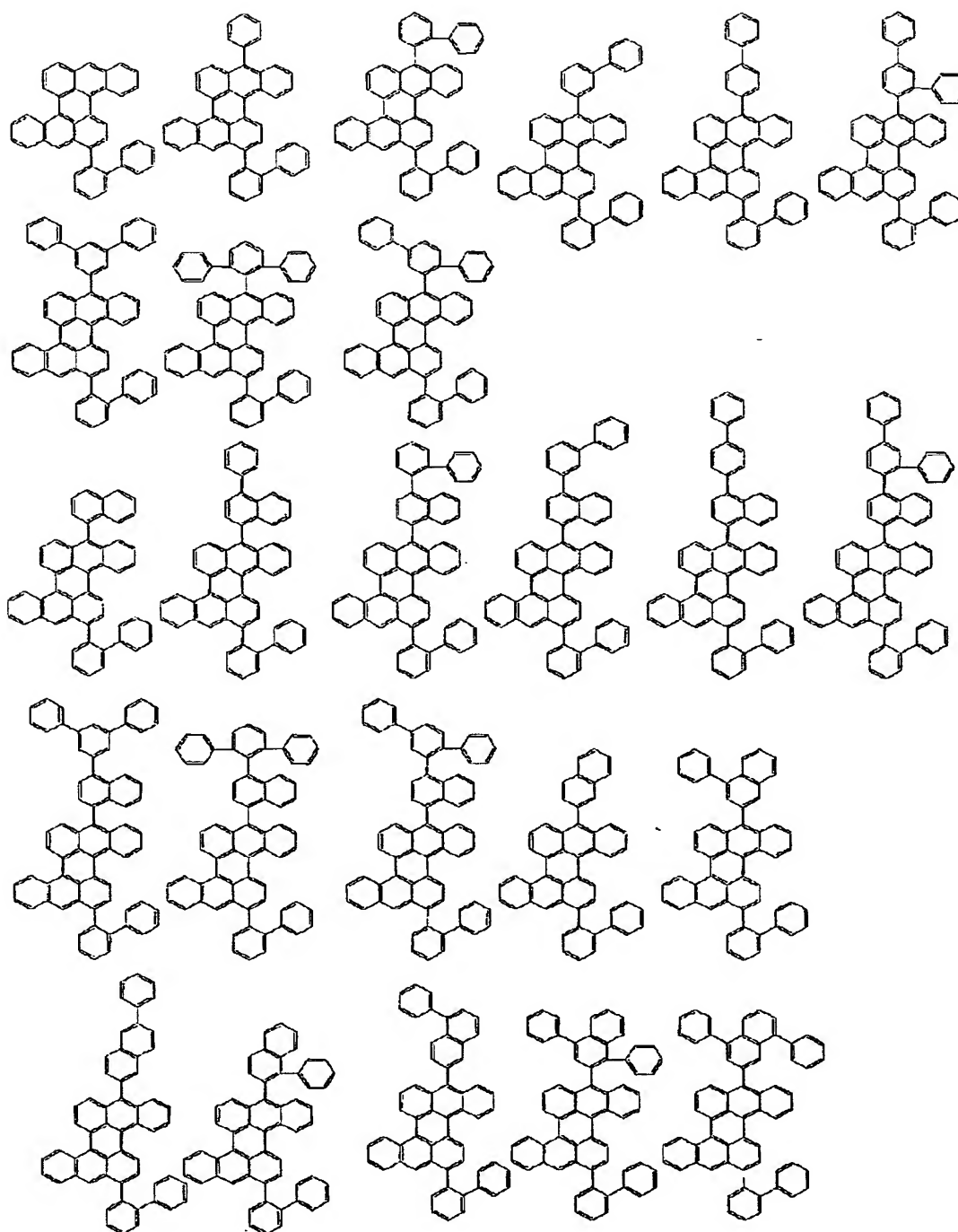
【0172】

【化94】



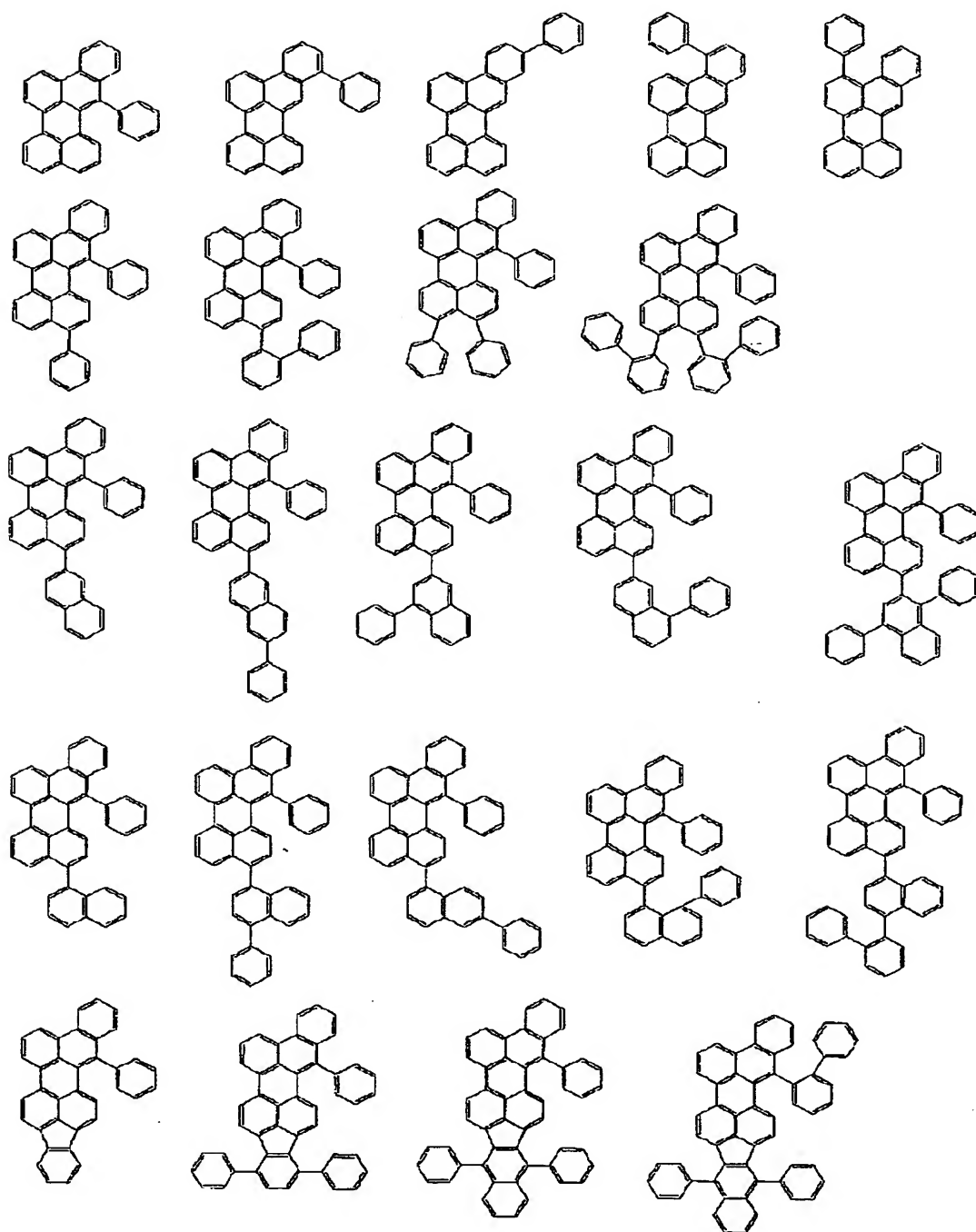
【0173】

【化95】



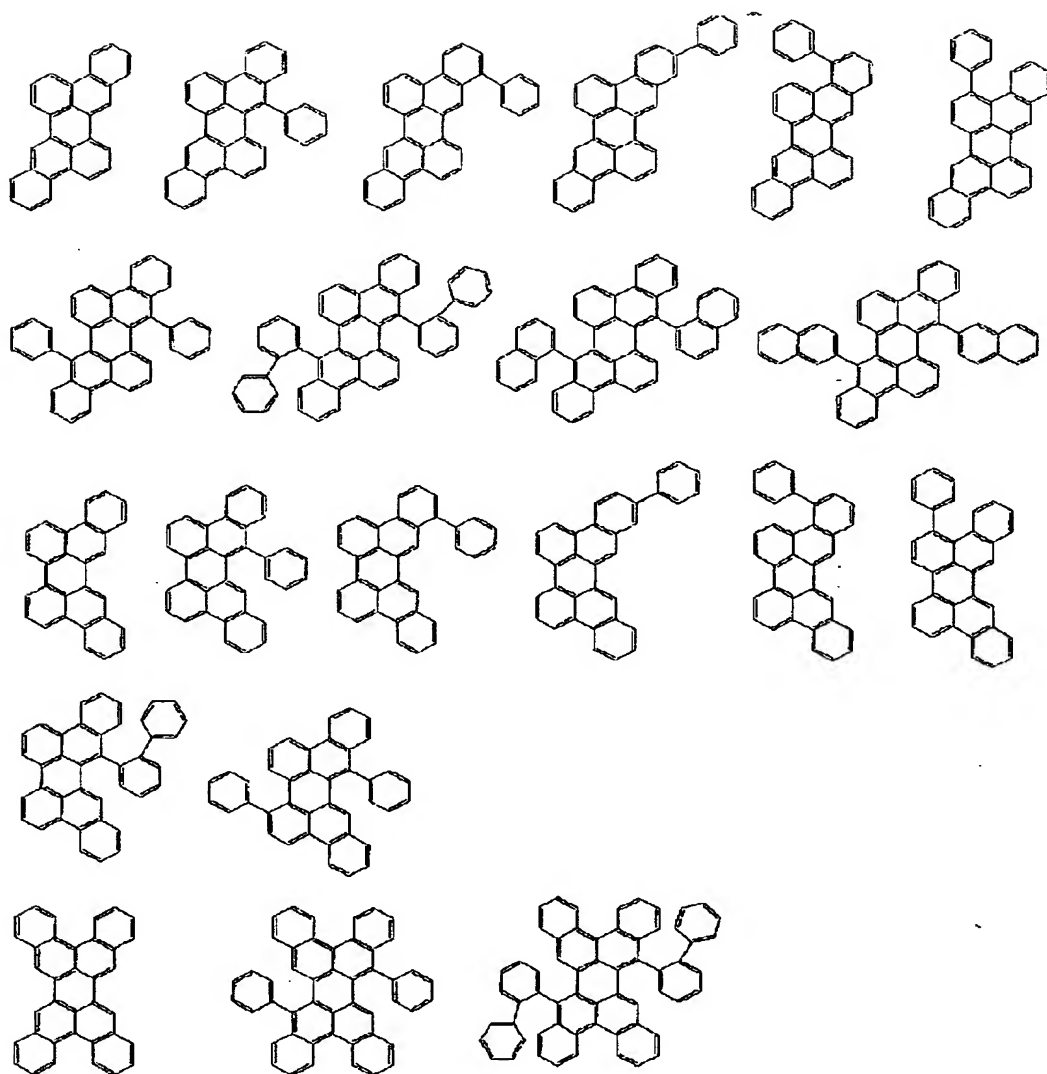
【0174】

【化96】



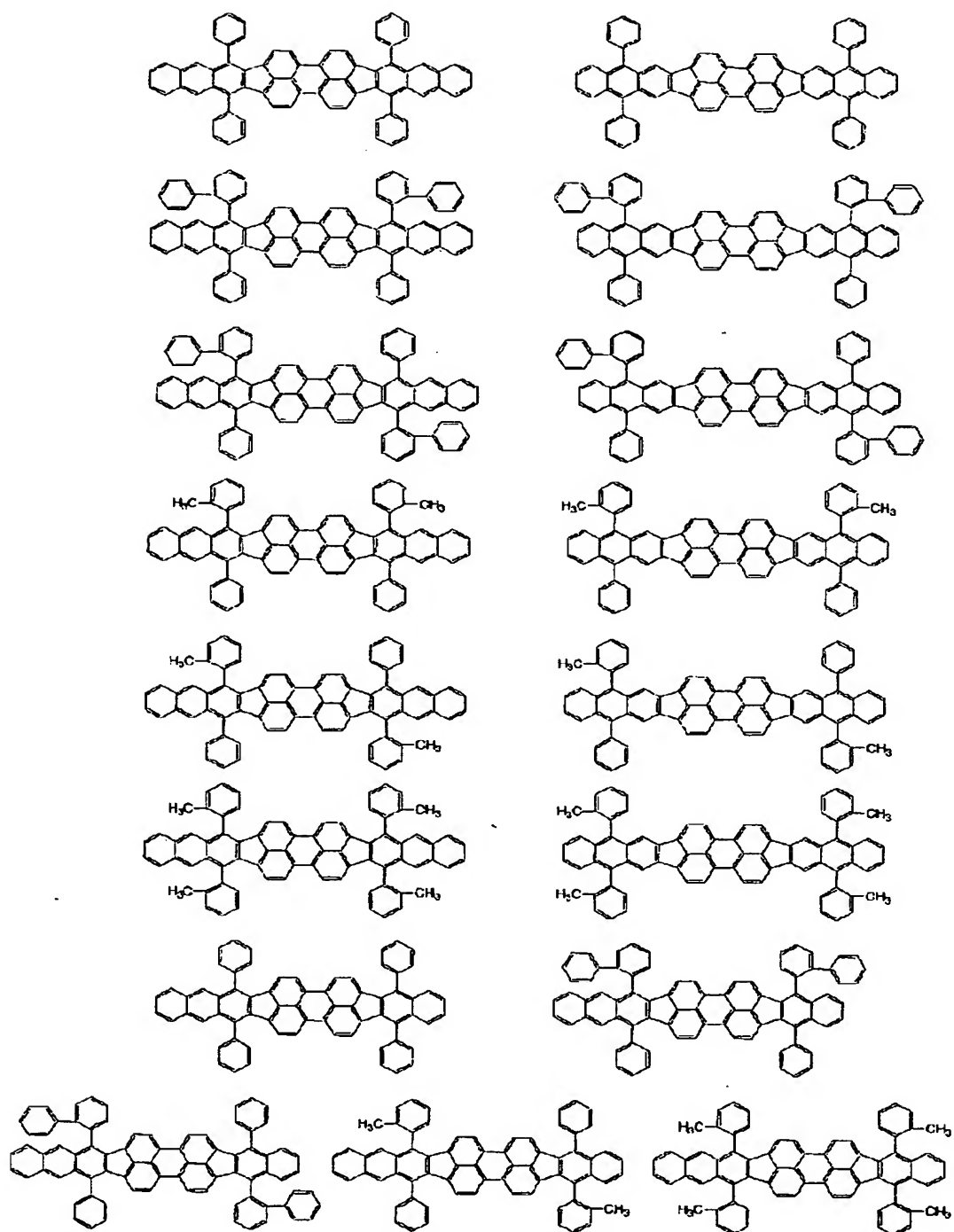
【0175】

【化97】



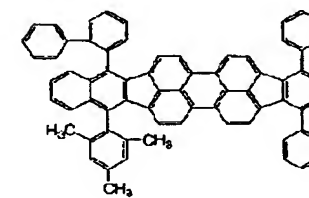
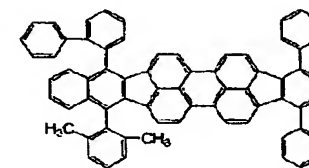
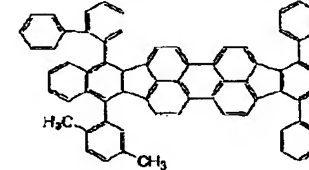
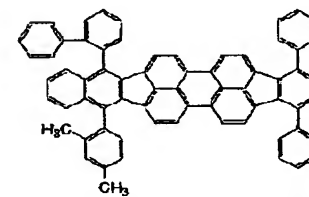
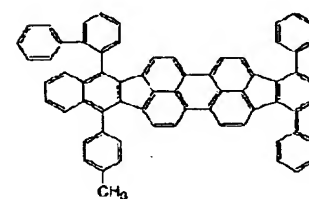
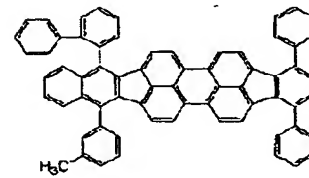
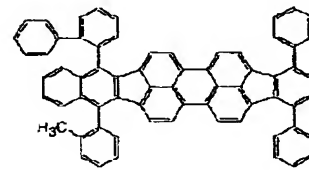
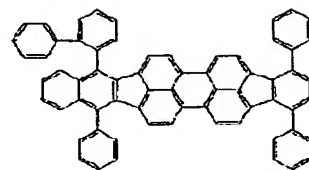
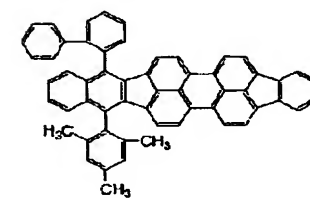
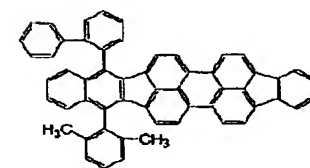
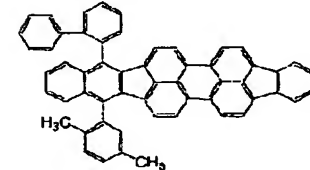
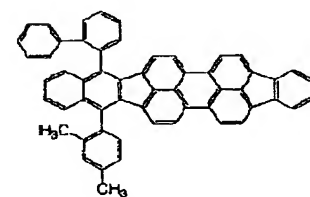
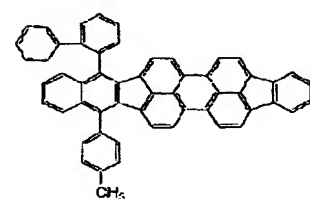
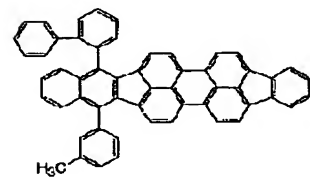
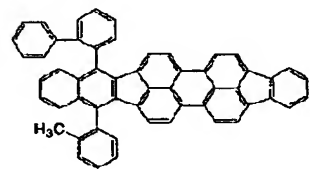
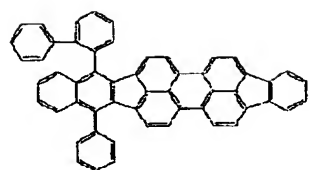
【0176】

【化98】



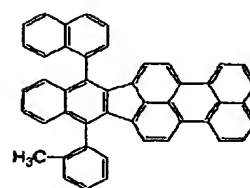
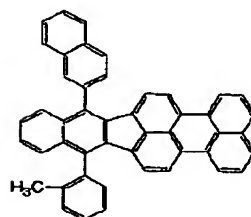
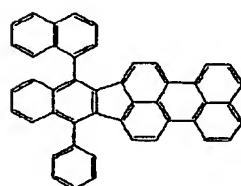
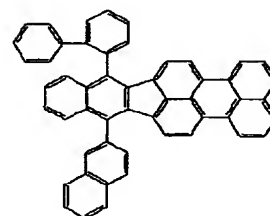
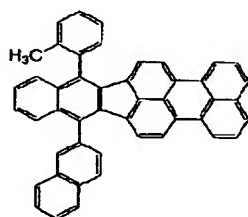
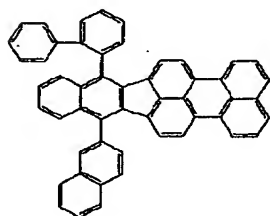
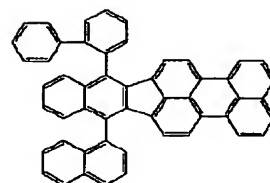
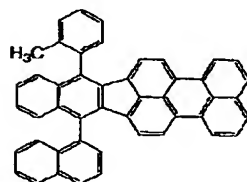
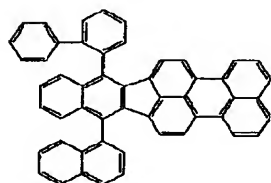
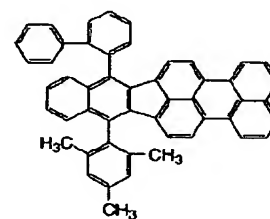
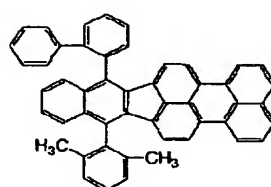
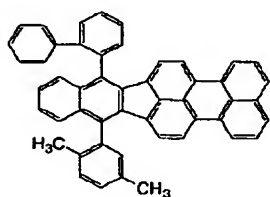
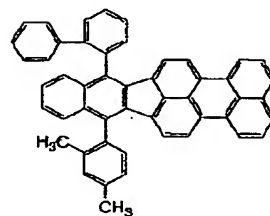
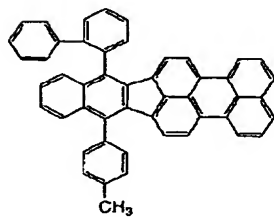
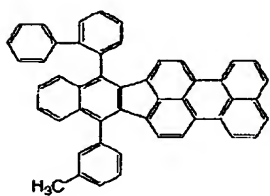
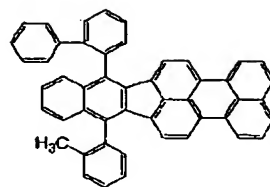
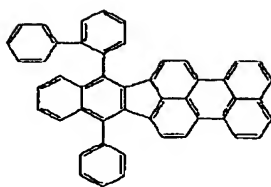
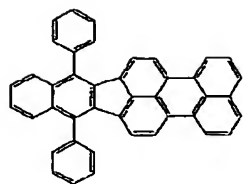
【0177】

【化99】



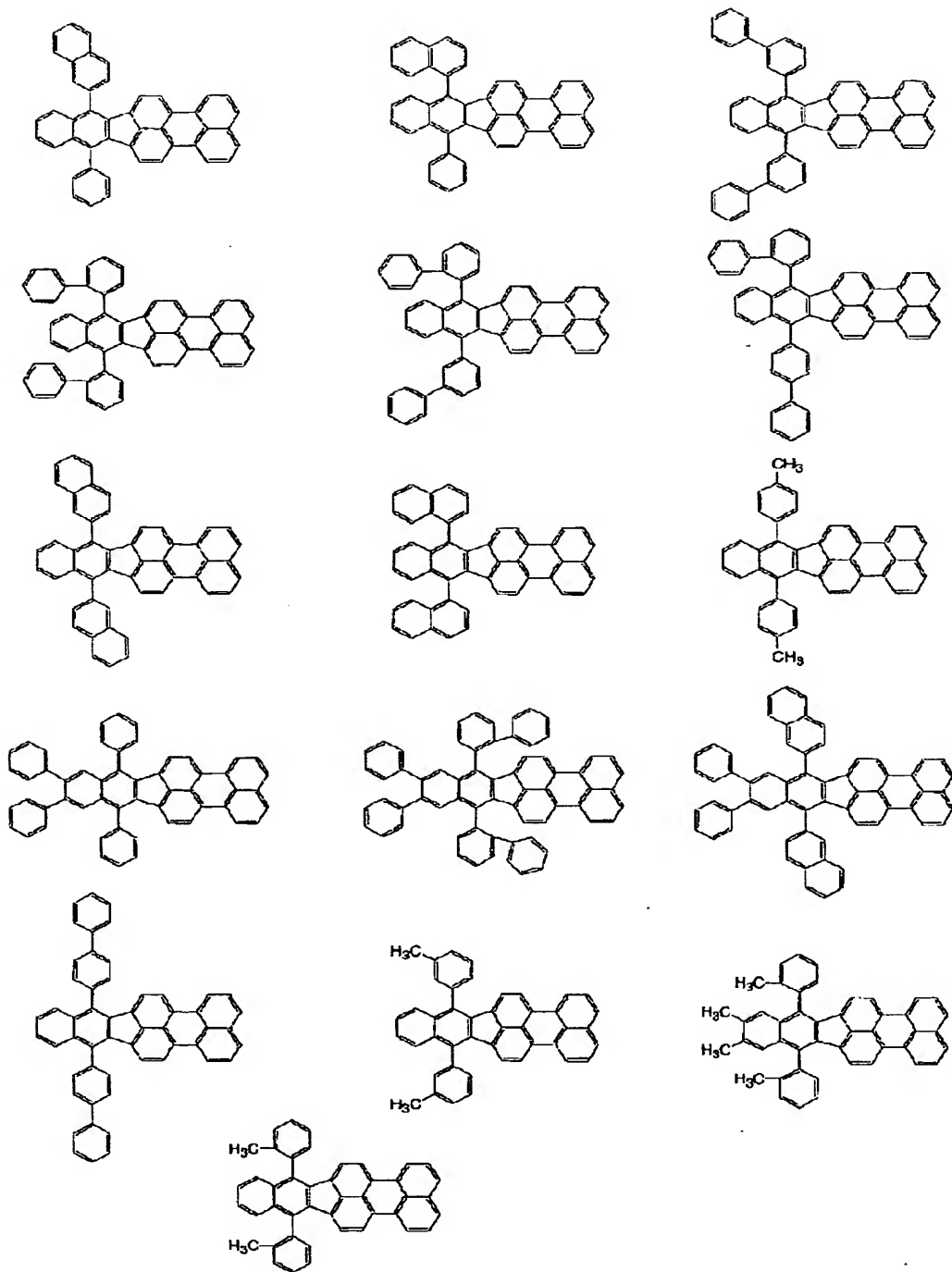
【0178】

【化100】



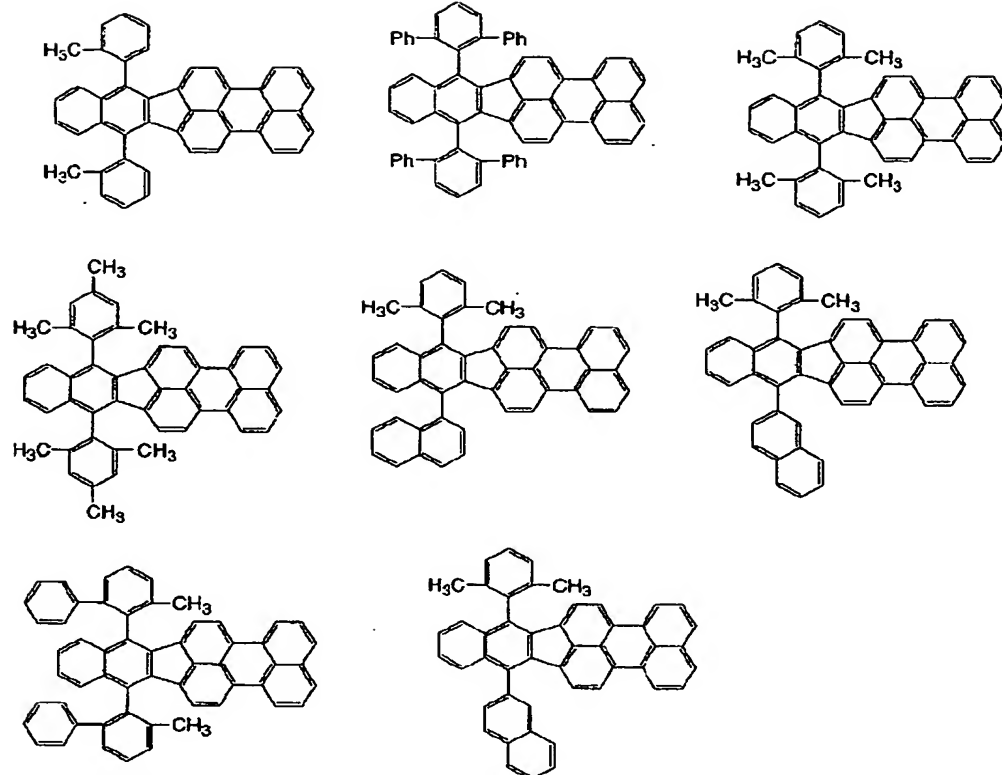
【0179】

【化101】



【0180】

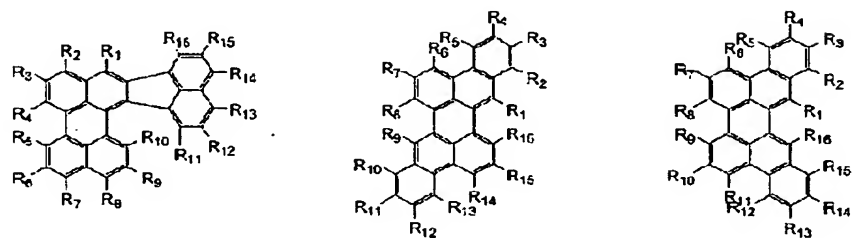
【化102】



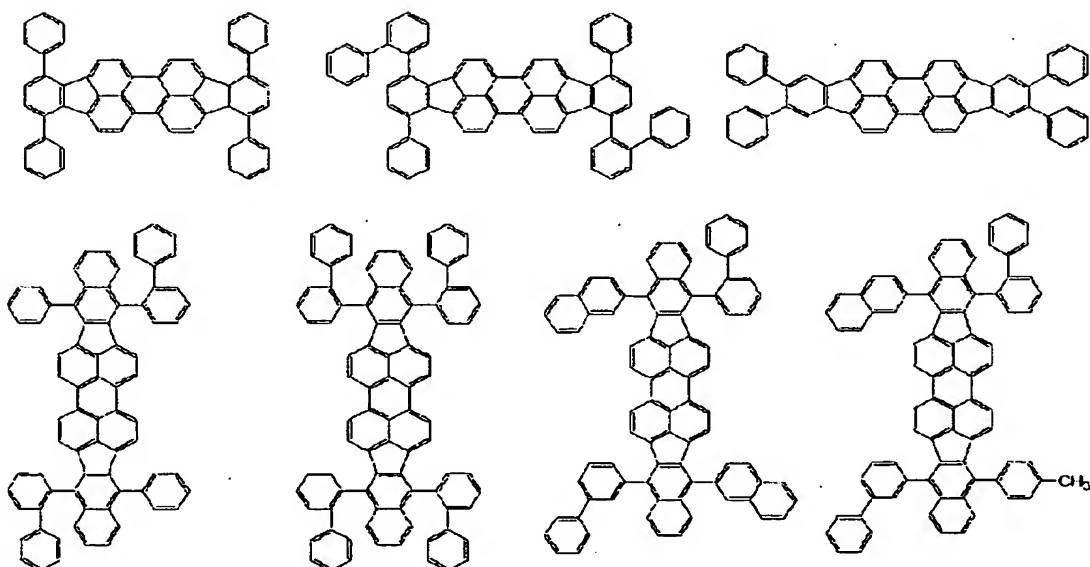
【0181】また、より好ましくは下記に例示される化合物である。

【0182】

【化103】



R = アリール or アルキル



【0183】上記式(6)で表されるジインデノ[1,2,3

-cd:1',2',3'-1m]ペリレン誘導体は、励起スペクトル

と、発光スペクトルとの双方に振動構造を有することが好ましい。このような振動構造は、各スペクトルに2つ以上のピークが表れることから確認することができる。

【0184】また、さらに好ましくは、上記インデノペリレン誘導体をドーピングして用いる際のホスト材料も、このような振動構造を有することが好ましい。

【0185】振動構造を有することにより、温度特性に優れた有機EL素子を得ることができる。

【0186】温度によるEL発光効率の低下は、励起状態におけるコンフォメーションの変化を伴う熱的緩和によるものと考えられる。また、励起状態においてコンフォメーションの変化が起こると、基底状態と励起状態の分子軌道関数の重なりが変化するため、発光スペクトルは吸収スペクトルの鏡像とはならない。さらに、励起状態において多数のコンフォメーションをとりうるものの発光スペクトルは、様々な振動構造の総和となるため、見かけ上振動構造を持たないブロードなスペクトルとなる。

【0187】したがって、発光スペクトルに振動構造が現れる有機化合物、さらには、その振動構造が吸収スペクトルの鏡像となるものは励起状態におけるコンフォメーション変化が少なく、有機EL素子の発光材料として用いた場合、駆動時の温度によるEL発光効率の低下が少ない温度特性に優れた素子を提供することができる。

【0188】また、同様な理由からストークスシフトが0.1 eV以下、特に0.05 eV以下の化合物が好まし

い。その下限としては特に限定されるものではないが、通常0.01 eV程度である。

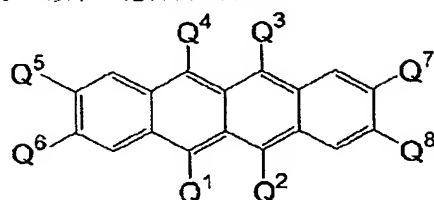
【0189】また、有機EL素子の温度特性を左右するもう一つの要因として、トラップ順位からのキャリアの熱励起が挙げられる。特に、ドーピングをした発光層においては、ドーパントがトラップ順位を形成するため、温度が変化した際に、熱励起によるキャリアのホッピング確率が変化し、その結果として発光層におけるキャリアバランスが変化し、効率が大きな温度依存特性を持つ場合がある。本発明の素子では、このような発光層のトラップ性の熱による変化も少なく、効率の温度依存性の少ない素子が得られる。

【0190】発光層に含有されるホスト材料、特に少なくとも下記式(1)で表される有機化合物のいずれか1種の電子親和力は、電子輸送層および/またはホール輸送層の電子親和力より大きいことが望ましい。発光層に含有されるホスト材料の電子親和力が、電子輸送層および/またはホール輸送層の電子親和力より大きいと、発光層への電子の注入効率が向上し、また、ホール輸送層界面では電子がブロックされるため発光効率が向上し、素子寿命も向上する。

【0191】本発明の好ましいホスト材料となる化合物の一つは、下記式(1)で表される基本骨格を有するものである。

【0192】

【化104】



(1)

【0193】本発明の素子ではナフタセン誘導体を好ましくはホスト材料として用いることにより、ドーパントからの強い発光を得ることが出来る。

【0194】ナフタセン誘導体は上記有機材料群のなかでも特にホスト材料として好ましい有機材料である。例えば、ホスト材料であるナフタセン誘導体に、ドーパントであるジベンゾ[f, f']ジインデノ[1, 2, 3-cd:1', 2', 3'-lm]ペリレン誘導体を1質量%ドーピングした膜の光励起による蛍光強度を測定すると、他の有機物質(例えばA1q3)をホストとした場合に比べて約3倍の蛍光強度が得られる。

【0195】このような強い蛍光が得られる理由としては、ナフタセン誘導体と前記ドーパント物質はエキサイプレックスの生成等の相互作用が生じることのない理想的な組み合わせあり、さらには両分子間での双極子相互作用により蛍光強度が高く維持されていることが考えられる。

【0196】また、ドーパントが赤色である場合にはエ

ネルギーギャップが比較的ドーパントのそれと近い場合、電子交換によるエネルギー移動に加えて発光再吸収によるエネルギー移動現象も生じており、このような高い蛍光強度が得られると考えられる。

【0197】さらに、上記ホスト物質との組み合わせにより、ドーパントの濃度消光性は非常に小さく抑えることができることもこのような強い蛍光強度に寄与している。

【0198】また、上記ドーパント膜を発光層とした有機EL素子を作成すると、10 mA/cm²の電流密度において、最大で600 cd/m²以上の輝度が得られ、このときの駆動電圧は6 V程度と低電圧である。さらに、600 mA/cm²程度の電流密度では20000 cd/m²以上の輝度が安定して得られる。これは、他の有機物質(例えばA1q3)をホストとした場合に比べて、電流効率にして約4倍の発光効率であり、さらに低い電圧で駆動できるため、電力効率では約5倍の効率である。さらに、上記の例のような赤色ドーパントをドーピングした場合に

は、ホストからドーパントへのエネルギー移動効率が良好なため、ホストからの発光は殆ど見られず、ドーパントのみが発光した高い色純度を有する素子が得られる。

【0199】有機EL素子を作成した際の、このような非常に良好な発光効率は、上記の強い蛍光強度が得られる機構に加えて、発光層におけるキャリアの再結合確率の向上、さらにはナフタセンの三重項励起状態からのエネルギー移動によるドーパントの一重項励起状態の生成などの効果によるものであると考えられる。

【0200】また、一般的な有機EL素子では、ドーパントによるキャリアトラップにより駆動電圧が高くなってしまうのに対し、上記発光層を用いた有機EL素子の駆動電圧が非常に低いのは、本発明の素子ではドーパントのキャリアトラップの順位は小さく、上記のような機構で高効率な発光を実現しているためである。さらには、発光層へのキャリアの注入が容易であることも考えられる。

【0201】また、ナフタセン誘導体は非常に安定であり、キャリアの注入に対する耐久性が高いため、前記ホストとドーパントの組み合わせで作成した素子は非常に長寿命である。例えば、特定のナフタセン誘導体に、ジベンゾ〔f, f'〕ジインデノ〔1, 2, 3-c d: 1', 2', 3'-1 m〕ペリレンを1質量%ドーパした発光層を有する素子では、50 mA/cm² で駆動した際には、2400 cd/m²以上の輝度が、1%程度以下の減衰のみで1000時間以上持続するような高耐久性の素子を得ることもできる。

【0202】以上のような有機EL素子において、素子の色純度を保ち、かつ効率が最大となるドーピング濃度は1質量%程度であるが、2~3質量%程度でも10%程度以下の減衰のみで、十分に実用に耐えうる素子を得ることができる。

【0203】式(1)中、Q¹ ~ Q⁴ はそれぞれ水素、あるいは非置換、または置換基を有するアルキル基、アリール基、アミノ基、複素環基およびアルケニル基のいずれかを表す。また、好ましくはアリール基、アミノ基、複素環基およびアルケニル基のいずれかである。また、Q¹ , Q² が水素かつQ³ , Q⁴ が上記置換基であるものも好ましい。

【0204】Q¹ ~ Q⁴ で表されるアリール基としては、単環もしくは多環のものであって良く、縮合環や環集合も含まれる。総炭素数は、6~30のものが好ましく、置換基を有していても良い。

【0205】Q¹ ~ Q⁴ で表されるアリール基としては、好ましくはフェニル基、(o-, m-, p-)トリル基、ピレニル基、ペリレニル基、コロネニル基、(1-, および2-)ナフチル基、アントリル基、(o-, m-, p-)ビフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基等である。

【0206】Q¹ ~ Q⁴ で表されるアミノ基としては、

アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アラルキルアミノ基等いずれでも良い。これらは、総炭素数1~6の脂肪族、および「または1~4環の芳香族炭素環を有することが好ましい。具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ビスジフェニルアミノ基、ビスナフチルアミノ基等が挙げられる。

【0207】Q¹ ~ Q⁴ で表される複素環基としては、ヘテロ原子としてO, N, Sを含有する5員または6員環の芳香族複素環基、および炭素数2~20の縮合多環芳香複素環基等が挙げられる。

【0208】Q¹ ~ Q⁴ で表されるアルケニル基としては、少なくとも置換基の1つにフェニル基を有する(1-, および2-)フェニルアルケニル基、(1, 2-, および2, 2-)ジフェニルアルケニル基、(1, 2, 2-)トリフェニルアルケニル基等が好ましいが、非置換のものであっても良い。

【0209】芳香族複素環基および縮合多環芳香複素環基としては、例えばチエニル基、フリル基、ピロリル基、ビリジル基、キノリル基、キノキサリル基等が挙げられる。

【0210】Q¹ ~ Q⁴ が置換基を有する場合、これらの置換基のうちの少なくとも2つがアリール基、アミノ基、複素環基、アルケニル基およびアリーロキシ基のいずれかであることが好ましい。アリール基、アミノ基、複素環基およびアルケニル基については上記Q¹ ~ Q⁴と同様である。

【0211】Q¹ ~ Q⁴ の置換基となるアリーロキシ基としては、総炭素数6~18のアリール基を有するものが好ましく、具体的には(o-, m-, p-)フェノキシ基等である。

【0212】これら置換基の2種以上が縮合環を形成していてもよい。また、さらに置換されていても良く、その場合の好ましい置換基としては上記と同様である。

【0213】Q¹ ~ Q⁴ が置換基を有する場合、少なくともその2種以上が上記置換基を有することが好ましい。その置換位置としては特に限定されるものではなく、メタ、パラ、オルト位のいずれでも良い。また、Q¹ とQ⁴、Q² とQ³ はそれぞれ同じものであることが好ましいが異なってもよい。

【0214】Q⁵、Q⁶、Q⁷ およびQ⁸ は、それぞれ水素または置換基を有していても良いアルキル基、アリール基、アミノ基、アルケニル基および複素環基のいずれかを表す。

【0215】Q⁵、Q⁶、Q⁷ およびQ⁸ で表されるアルキル基としては、炭素数が1~6のものが好ましく、直鎖状であっても分岐を有していても良い。アルキル基の好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、(n, i)プロピル基、(n, i, sec, tert)ーブチル基、(n, i, neo, tert)ーペンチル

基等が挙げられる。

【0216】 Q^5 、 Q^6 、 Q^7 および Q^8 で表されるアリール基、アミノ基、アルケニル基としては、上記 Q^1 ～ Q^4 の場合と同様である。また、 Q^5 と Q^6 、 Q^7 と Q^8 は、それぞれ同じものであることが好ましいが、異なっても良い。

【0217】また、 Q^1 ～ Q^4 が全てフェニル基であって、 Q^5 、 Q^6 、 Q^7 および Q^8 が水素であるルブレンは含まないことが好ましい。

【0218】上記ホスト材料とドーパントとを含有する発光層は、ホール（正孔）および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層は本発明の化合物の他、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることで、電子とホールを容易かつバランスよく注入・輸送することができる。

【0219】上記ホスト材料は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。2種以上を混合して用いる場合の混合比は任意である。上記ホスト材料は、発光層に80～99.9質量%含有されていることが好ましく、特に90～99.9質量%、さらには95.0～99.5質量%含有されていることが好ましい。

【0220】また、発光層の厚さは、分子層一層に相当する厚みから、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましく、具体的には1～85nmとすることが好ましく、さらには5～60nm、特に5～50nmとすることが好ましい。

【0221】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧（蒸発温度）が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0222】本発明の化合物を用いて製造される有機EL発光素子の構成例として、例えば、基板上に、ホール注入電極、ホール注入・輸送層、発光および電子注入輸送層、電子注入電極を順次有する。また、必要により電子注入電極上に保護電極、補助電極や封止層を有していてもよい。

【0223】本発明の有機EL素子は、上記例に限らず、種々の構成とすることができ、例えば発光層を単独で設け、この発光層と電子注入電極との間に電子注入輸送層を介在させた構造とすることもできる。また、必要に応じて、ホール注入・輸送層と発光層とを混合してもよい。

【0224】発光層の厚さ、ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常、5～500nm程度、特に10～300nmとすることが好ましい。

【0225】ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度もしくは1/10～10倍程度とすればよい。ホールもしくは電子の、各々の注入層と輸送層を分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。このような膜厚については注入輸送層を2層設けるときの同じである。

【0226】ホール注入輸送層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有し、電子注入輸送層は、電子注入電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものであり、これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0227】また、ホール注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジジン化合物（トリアリールジアミンないしトリフェニルジアミン：TPD）、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は2種以上を併用してもよく、併用するときは別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0228】ホール注入輸送層をホール注入層とホール輸送層とに分けて設ける場合は、ホール注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、ホール注入電極（ITO等）側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の層の順に積層することが好ましい。またホール注入電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、ホール注入輸送層を2層以上設けるときの同様である。このような積層順とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1～10nm程度の薄い膜も、均一かつピンホールフリーとすることができるため、ホール注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可

視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。ホール注入輸送層は、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着することにより形成することができる。

【0229】また、電子注入輸送層には、トリス（ S -キノリノラト）アルミニウム（ Alq_3 ）等の S -キノリノールなしの誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノロン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合は本発明の発光層を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成は発光層と同様に蒸着等によればよい。

【0230】電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて積層する場合には、電子注入輸送層用の化合物の中から好ましい組み合わせを選択して用いることができる。このとき、電子注入電極側から電子親和力の値の大きい化合物の順に積層することが好ましい。このような積層順については電子注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。

【0231】ホール注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が $0.1\mu m$ 以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が $0.1\mu m$ を超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、ホールの注入効率も著しく低下する。

【0232】真空蒸着の条件は特に限定されないが、 10^{-4} Pa以下の真空度とし、蒸着速度は $0.01\sim 1nm/sec$ 程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの成長・発生を抑えたりすることができる。

【0233】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0234】電子注入電極は、好ましくは仕事関数が $4eV$ 以下の金属、合金または金属間化合物から構成される。仕事関数が $4eV$ を超えると、電子の注入効率が低下し、ひいては発光効率も低下する。仕事関数が $4eV$ 以下の電子注入電極膜の構成金属としては、例えば、 Li 、 Na 、 K 等のアルカリ金属、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 等のアルカリ土類金属、 La 、 Ce 等の希土類金属や、 Al 、 In 、 Ag 、 Sn 、 Zn 、 Zr 等が挙げられる。

仕事関数が $4eV$ 以下の膜の構成合金としては、例えば $Ag-Mg$ （ $Ag:0.1\sim 50at\%$ ）、 $Al-Li$ （ $Li:0.01\sim 12at\%$ ）、 $In-Mg$ （ $Mg:50\sim 80at\%$ ）、 $Al-Ca$ （ $Ca:0.01\sim 20at\%$ ）等が挙げられる。これらは単独で、あるいは2種以上の組み合わせとして存在してもよく、これらを2種以上組み合わせた場合の混合比は任意である。また、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属の酸化物やハロゲン化合物を薄く成膜し、アルミニウム等の支持電極（補助電極、配線電極）を用いてもよい。

【0235】この電子注入電極は蒸着法やスパッタ法等によって形成できる。

【0236】このような電子注入電極の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすればよく、 $0.1nm$ 以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は $0.1\sim 500nm$ 程度とすればよい。

【0237】ホール注入電極としては、好ましくは発光した光の透過率が 80% 以上となるような材料および厚さを決定することが好ましい。具体的には、酸化物透明導電薄膜が好ましく、例えば、錫ドーパ酸化インジウム（ ITO ）、亜鉛ドーパ酸化インジウム（ IZO ）、酸化インジウム（ In_2O_3 ）、酸化スズ（ SnO_2 ）および酸化亜鉛（ ZnO ）のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。 In_2O_3 に対し SnO_2 の混合比は、 $1\sim 20$ 質量%が好ましく、さらには $5\sim 12$ 質量%が好ましい。 In_2O_3 に対し ZnO の混合比は、 $12\sim 32$ 質量%が好ましい。

【0238】ホール注入電極は、発光波長帯域、通常 $350\sim 800nm$ 、特に各発光光に対する光透過率が 80% 以上、特に 90% 以上であることが好ましい。通常、発光光はホール注入電極を通して取り出されるため、その透過率が低くなると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度が得られなくなる傾向がある。ただし、発光光を取り出す側が 80% 以上であればよい。

【0239】ホール注入電極の厚さは、ホール注入を十分行える一定以上の厚さを有すればよく、好ましくは $50\sim 500nm$ 、さらには $50\sim 300nm$ の範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、製造時の膜強度やホール輸送能力、抵抗値の点で問題がある。

【0240】ホール注入電極を成膜するにはスパッタ法が好ましい。スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法等も可能であるが、成膜するホール注入電極の膜物性の制御のし易さや、成膜面の平滑度等を考慮するとDCスパッタ法を用いることが好ましい。

【0241】また、必要に応じて保護膜を形成してもよい。保護膜は SiO_2 等の無機材料、テフロン（登録商標）等の有機材料等を用いて形成することができる。保

保護膜は透明でも不透明であってもよく、保護膜の厚さは50～1200nm程度とする。保護膜は前記した反応性スパッタ法の他に、一般的なスパッタ法、蒸着法等により形成すればよい。

【0242】さらに、素子の有機層や電極の酸化を防ぐために素子上に封止層を設けることが好ましい。封止層は、湿気の侵入を防ぐために市販の低吸湿性の光硬化性接着剤、エポキシ系接着剤、シリコン系接着剤、架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体接着剤シート等の接着性樹脂層を用いて、ガラス板等の封止板を接着し密封する。ガラス板以外にも金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

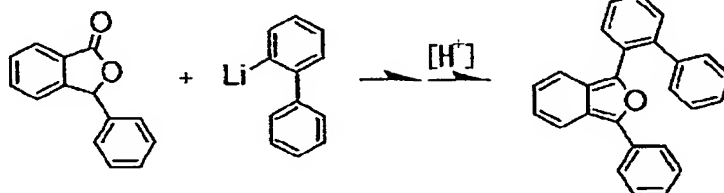
【0243】基板材料としては、基板側から発光した光を取り出す構成の場合、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。また、基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。また、前記逆積層の場合には、基板は透明でも不透明であってもよく、不透明である場合にはセラミックス等を使用してもよい。

【0244】カラーフィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機ELの発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0245】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0246】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0247】本発明の有機EL素子は、例えば図1に示



【0252】3,4-ジブロモ- (7-*o*-ビフェニル-12-フェニル) ベンゾ[k]フルオランテンの合成
先に合成した1-*o*-ビフェニル-3-フェニルイソベンゾフラン2.2g (6.45E-3mol)と5,6-ジブロモアセナフテン2.0g (6.45E-3mol)をトルエン中24時間過熱還流した。反応後、沈殿物を回収し中間体を得た。1.6g (41%)

【0253】中間体1.6gを150cm³の酢酸に過熱

すように、基板1上にホール注入電極(陽極)2、ホール注入層3、ホール輸送層4、発光層5、電子注入輸送層6、電子注入電極(陰極)7、必要により保護電極8が順次積層された構成を有する。また、この積層順とは逆の構成としてもよいし、ホール注入層3、ホール輸送層4、電子注入輸送層6を省略したり、発光層5と兼用させてもよい。これらの構成層は求められる素子の機能等により最適なものに調整すればよい。

【0248】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型、パルス駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2～30V程度とされる。

【0249】

【実施例】以下、本発明の具体的合成例、実施例を比較例とともに示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0250】<実施例1>

1-*o*-ビフェニル-3-フェニルイソベンゾフランの合成

Ar下、-50℃のTHF(テトラヒドロフラン)30cm³に*o*-ブロモビフェニル3.9g (1.68E-2mol)を溶解させた。そこへ*n*BuLiヘキサン溶液(1.5mol/l)10cm³を加えた。2時間後、-50℃で冷却したまま3-フェニルフラリド3g (1.4E-2mol)を加えた。2時間後室温に戻し、35%の塩酸水溶液10cm³を添加した。1時間後に分液ロートにてトルエン抽出を行い、蒸留水にて十分に洗浄した。トルエン溶液を濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーにて、目的物を分取した(展開溶媒はトルエン:ヘキサン=1:4)。青緑色の蛍光を放つ黄色粘稠体4gを得た(80%)。

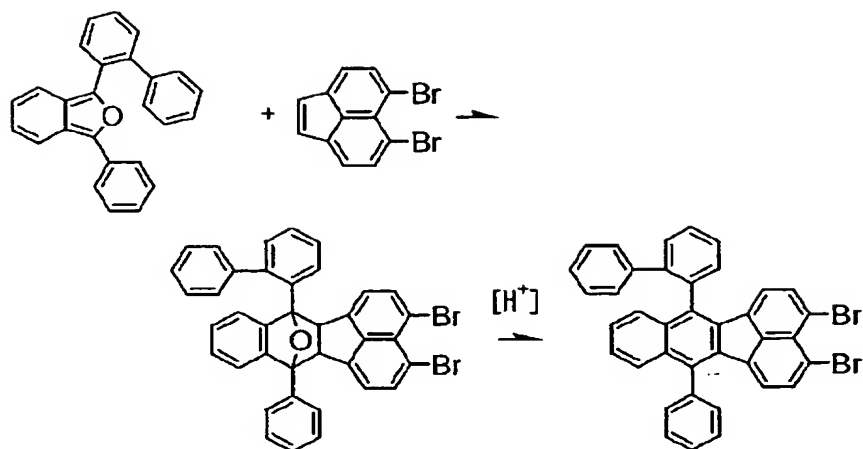
【0251】

【化105】

溶解させ、そこへ50%のHBr水溶液20cm³を添加して、120℃で30分間反応させた。冷却後目的物の沈殿物を回収した。分離はシリカゲルクロマトグラフィーを用いて行った(展開溶媒はトルエン:ヘキサン=1:3)。黄色粉末1.0g (70%)を得た。

【0254】

【化106】



【0255】ジベンゾ-（（ビス-*o*-ビフェニル）
（-ジフェニル））-ペリフランテンの合成

先に合成した3,4-ジブロモ-（7-*o*-ビフェニル-
1,2-フェニル）ベンゾ[k]フルオランテン1.0g（1.5
7E-3mol）をDMF 30cm³ に溶解した。そこへ0.52g
のNi(COD)₂（1.9E-3mol）、シクロオクタジエン(COD) 1m
l、ピピリジン0.12g（1.57E-3mol）を加えて、60
℃12時間反応させた。

【0256】反応後、1Nの塩酸水溶液30cm³ 及び3
0cm³ のメタノールを加えて目的物を沈澱させて回収し
た。分離はシリカゲルクロマトグラフィーを用いて行っ

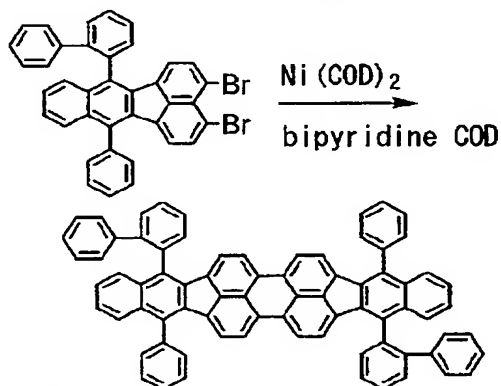
た（展開溶媒はトルエン：ヘキサン=1：3）。青紫色
固体0.67g（90%）を得た。

【0257】ジクロロメタン溶液中での蛍光ピーク(EM)
波長は 602、652nmであった。また、ジクロロメ
タン溶液中での蛍光吸収ピーク(EX)波長は 508、5
47、593nmであった。

【0258】質量分析 (M+1)+ =957
昇華精製温度430℃

【0259】

【化107】

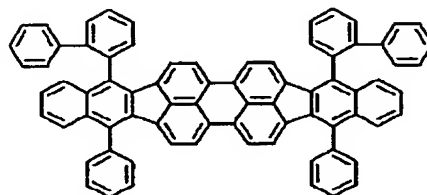


【0260】＜実施例2＞

3,4-ジブロモフルオランテン誘導体の合成

5,6-ジブロモアセナフチレンとブタジエン誘導体をDiel
s-Alder反応した後、ジクロロジシアノキノン(DDQ)で脱
水素反応を行うことにより各種5,6-ジブロモフルオラン
テン誘導体を得られる。

【0261】5,6-ジブロモアセナフチレン5g（1.6E-2m
ol）と2,3-ジフェニルブタジエン3.3g（1.6E-2mol）を
キシレン中で48時間加還流を行った。中間体5.6g

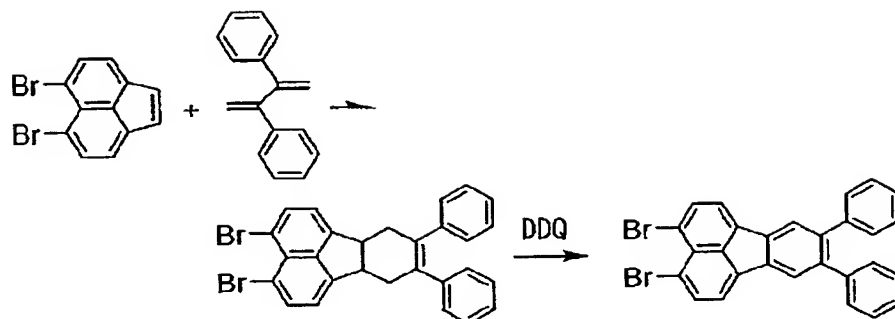


（70%）を得た。

【0262】この中間体5g（9.6E-3mol）とジクロロジ
シアノキノン(DDQ) 2.2g（9.6E-3mol）をトルエンに
溶解し、24時間120℃で反応させることにより3,4-
ジブロモ-8,9-ジフェニルフルオランテン3.0g（6
0%）を得た。

【0263】

【化108】



【0264】スズキカップリングによるジベンゾテトラフェニルペリフランテンの合成経路

反応①

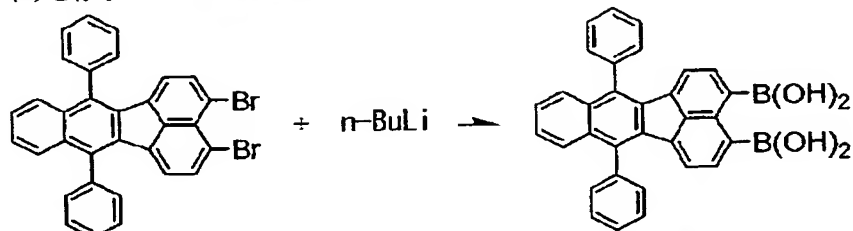
Ar下、3,4-ジブロモ(7,12-ジフェニル)ベンゾ[k]フルオランテン5.6g (1.0E-2mol)を乾燥THF 100cm³に溶解させ、-40~-50℃に冷却した。そこへ1.57mol/lのnBuLiヘキサン液14cm³ (1.0E-2X2.2mol)をゆっくりと添加した。温度を-40~-50℃を保ったまま1h後にホウ酸トリエチル3.2g (1.0E-2X2.2mol)をゆっくりと添加した。2h後50cm³の

蒸留水を添加した。その後反応溶液が酸性になるまで約10%の塩酸水溶液を弱酸性になるまで加えた。反応液を室温にもどし、NaHCO₃ aqで中和後、蒸留水を加えて、有機層を減圧留去後、沈澱物を回収した。

【0265】回収物を大量の水で攪拌洗浄後、ろ過。次に回収物をアセトンに溶解させて、MgSO₄で乾燥させた後ヘキサンを加えて沈澱させた。収量4g (81%)

【0266】

【化109】



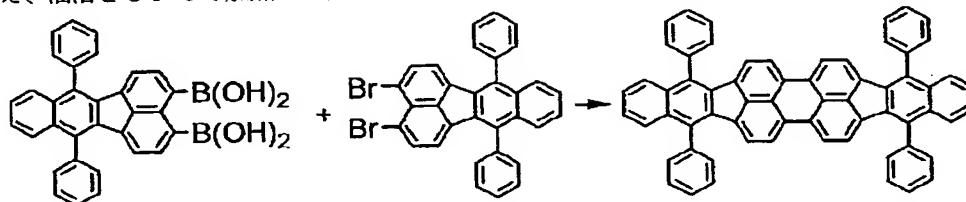
【0267】反応②

窒素下、(7,12-ジフェニル)ベンゾ[k]フルオランテン-3,4-ジボロン酸4g (8.1E-3mol)および3,4-ジブロモベンゾ[k]フルオランテン4.55g (8.1E-3mol)を150cm³のトルエンとエタノールの混合溶媒(1:1)に溶解させた。そこへテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) (Pd(PPh₃)₄) 0.93g (8.1E-3X2X0.05mol)を加え、油浴を85℃で加熱した。次に予め

調製しておいた炭酸ナトリウムの水溶液(Na₂CO₃ 15g/蒸留水 50cm³)を投入し、一晚反応させた。反応後クロロホルムで抽出を行い、蒸留水で十分に洗浄を行った。カラム精製はシリカゲルを用いた。収量5.2g (80%)

【0268】

【化110】



【0269】<実施例3>

ジベンゾテトラフェニルペリフランテンの合成

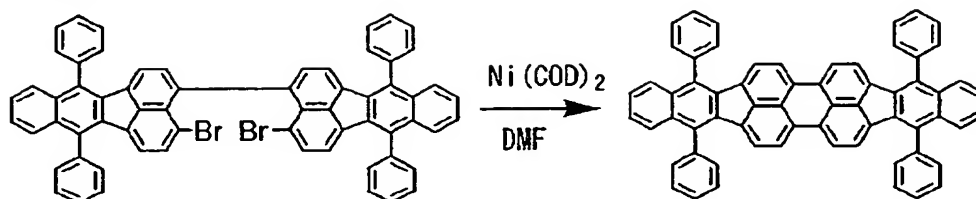
下記式に示すように、3,3'-ジブロモ-4,4'-ビス((7,12-ジフェニル)ベンゾ[k]フルオランテン)1.5g (1.56E-3mol)をDMF 50cm³に溶解した。そこへ0.52gのNi(COD)₂ (1.9E-3

mol)、シクロオクタジェン(COD)1ml、ピピリジン0.12g (1.57E-3mol)を加えて、80℃12時間反応させた。

【0270】

【化111】

(合成例)

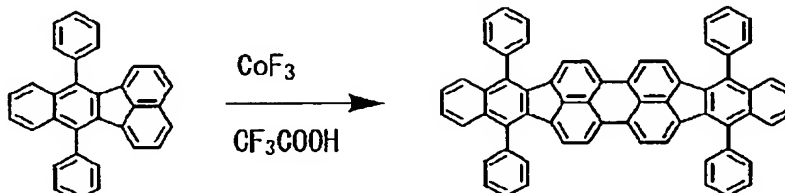


【0271】反応後、1 Nの塩酸水溶液 30cm³ 及び30cm³ のメタノールを加えて目的物を沈殿させて回収した。分離はシリカゲルクロマトグラフィーを用いて行った。(展開溶媒はトルエン：ヘキサン=1：3) 黒色固体1.1g(90%)を得た。ジクロロメタン溶液中での蛍光ピーク(EM)波長は600、650nmであった。ジクロロメタン溶液中での蛍光吸収ピーク(EX)波長は508、546、591nmであった。質量分析(M+1)⁺=805
昇華精製温度：410℃
【0272】<比較例>

ジベンゾテトラフェニルペリフランテンの合成
(7,12-ジフェニル)ベンゾ[k]フルオランテン2g(5E-3mol)とフッ化コバルト(CoF₃)3g(2.6E-2mol)の混合物をトリフルオロ酢酸中100ml中に懸濁させ、40時間加熱還流させた。反応後、反応液を冷水中にかけ、ジクロロメタンで抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、有機溶媒を除去し、黒色固体を得た。精製はシリカゲルクロマトグラフィーを用いた。黒紫色固体1g(50%)を得た。

【0273】

【化112】

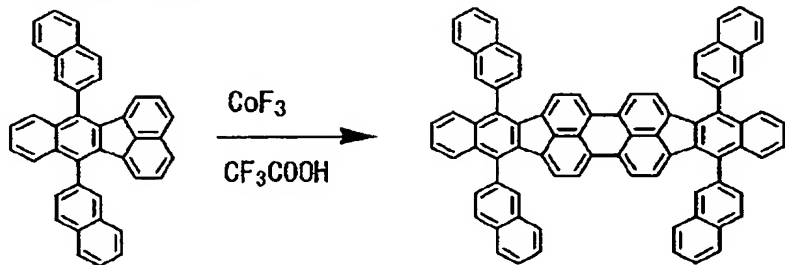


【0274】ジベンゾテトラ(β-ナフチル)ペリフランテンの合成
(7,12-ビス(β-ナフチル))ベンゾ[k]フルオランテン2.52g(5E-3mol)とフッ化コバルト(CoF₃)3g(2.6E-2mol)の混合物をトリフルオロ酢酸中100ml中に懸濁させ、40時間加熱還流させた。反応

後、反応液を冷水中にかけ、ジクロロメタンで抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、有機溶媒を除去し、黒色固体を得た。精製はシリカゲルクロマトグラフィーを用いた。黒紫色固体0.2g(8%)を得た。

【0275】

【化113】

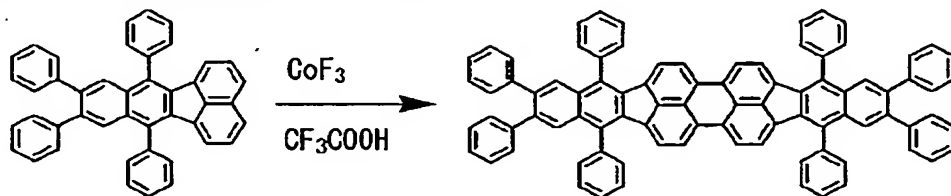


【0276】ジベンゾオクタフェニルペリフランテンの合成
(7,9,10,12-テトラフェニル)ベンゾ[k]フルオランテン2.79g(5E-3mol)とフッ化コバルト(CoF₃)3g(2.6E-2mol)の混合物をトリフルオロ酢酸中100ml中に懸濁させ、40時間加熱還流させた。反応

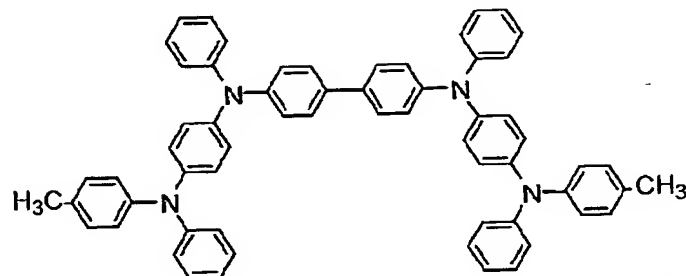
後、反応液を冷水中にかけ、ジクロロメタンで抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、有機溶媒を除去し、黒色固体を得た。精製はシリカゲルクロマトグラフィーを用いた。黒紫色固体0.42g(15%)を得た。

【0277】

【化114】

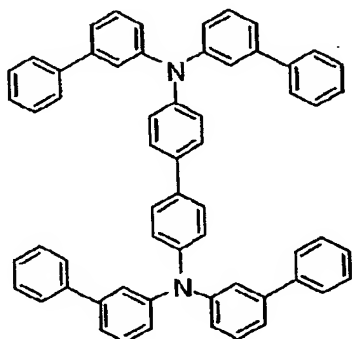


【0278】＜実施例4＞ガラス基板上にRFスパッタ法で、ITO透明電極薄膜を100nmの厚さに成膜し、パターニングした。このITO透明電極付きガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。透明電極表面をUV/O₃洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を 1×10^{-5} Pa以下まで減圧した。



【0281】次いで、下記構造のN, N, N', N'-テトラキス(m-ビフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)を蒸着速度0.1nm/secで20nmの厚さに蒸着し、ホール輸送層とした。

【0282】
【化116】

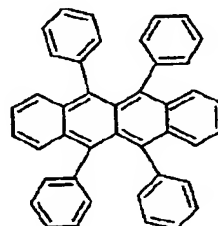


【0279】次いで減圧状態を保ったまま、下記構造のN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス[N-(4-メチルフェニル)-N-フェニル-(4-アミノフェニル)]-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(ATP)を蒸着速度0.1nm/secで50nmの膜厚に蒸着し、ホール注入層とした。

【0280】
【化115】

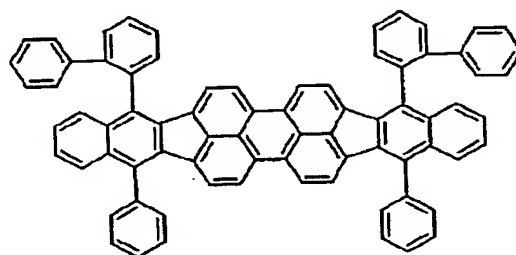
【0283】さらに、減圧を保ったまま、下記構造のホスト材料と下記の構造のドーバント混合物を、重量比99:1で、全体の蒸着速度0.1nm/secとして40nmの厚さに蒸着し発光層とした。

【0284】
【化117】

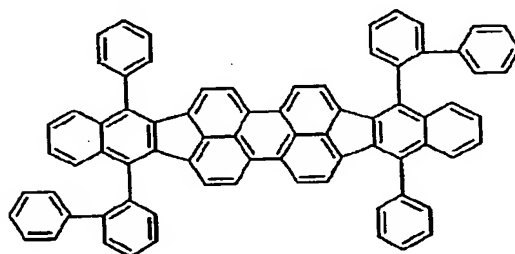


ホスト

【0285】
【化118】



(混合物)



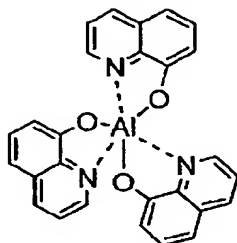
【0286】さらに、減圧状態を保ったまま、下記構造

のトリス(8-キノリノラート)アルミニウムを、蒸着

速度0.1nm/secで30nmの厚さに蒸着し、電子輸送層とした。

【0287】

【化119】



【0288】次いで、減圧状態を保ったまま、LiFを蒸着速度0.01nm/secで0.3nmの厚さに蒸着し、電子注入電極とし、保護電極としてAlを150nm蒸着し有機EL素子を得た。

【0289】この有機EL素子に直流電圧を印加し、初期には10mA/cm²の電流密度で、駆動電圧が6.5Vで、630cd/m²の発光が確認できた。このときの色度

座標は(x, y) = (0.65, 0.35)であった。

【0290】

【発明の効果】以上のように本発明よれば、十分な収率が得られ、製造効率の優れたペリレン誘導体の製造方法、およびこの製造方法により得られたペリレン誘導体とそれを用いた有機EL素子を提供することができる。

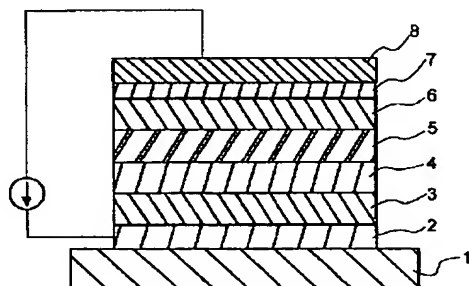
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の基本構成を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 ホール注入電極
- 3 ホール注入輸送層
- 4 発光層
- 5 電子注入輸送層
- 6 電子注入電極
- 7 保護電極

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

B

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 B 61/00

3 0 0

(72)発明者 井上 鉄司

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB18 DB03

4H006 AA01 AA02 AB91 AC24 AC28

BA05 BA17 BA19 BA20 BA21

BA23 BA24 BA25 BA26 BA37

BA44 BA48

4H039 CA40 CH10

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)